

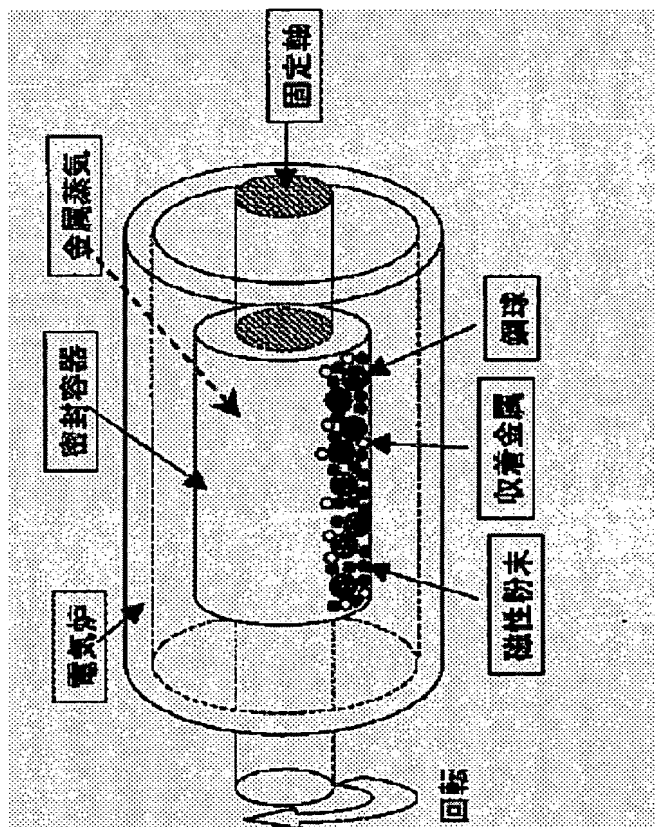
METHOD FOR MANUFACTURING MAGNETIC MATERIAL, AND MAGNETIC MATERIAL POWDER WITH RUST PREVENTIVE LAYER THEREON AND BONDED MAGNET USING IT

Patent number: JP2002105503
Publication date: 2002-04-10
Inventor: ADACHI KINYA; MACHIDA KENICHI; NOGUCHI KENJI;
NISHIMURA MASASHI; HAMAGUCHI MASARU; KUWANO
NORIYUKI; ITAKURA MASARU
Applicant: ADACHI KINYA; MACHIDA KENICHI
Classification:
- international: **H01F41/02; H01F41/02;** (IPC1-7): B22F1/02; B22F1/00;
C22C33/02; H01F1/06
- european: H01F41/02B2
Application number: JP20010222314 20010723
Priority number(s): JP20010222314 20010723; JP20000221689 20000724

Report a data error here

Abstract of JP2002105503

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing excellent corrosion resistance by uniformly depositing a trace metal as a rust preventive coating film on the surface of a magnetic material and also to provide a method for improving, as compared with those obtained by the conventional technology, the rust preventive function and magnetic properties of the magnetic material by using the interdiffusion and reaction between the component in the vicinity of the surface of the magnetic material and the supplied highly activated metal. **SOLUTION:** The magnetic material powder composed of a magnetic alloy or a magnetic intermetallic compound and having grain boundaries of magnetic material phase in powder particles and a supply source (hereinafter referred to as rust preventive metal supply source) of a metallic component (hereinafter referred to as rust preventive metallic component) having a rust preventive action upon the magnetic material powder are introduced in a mixed state into a hermetically sealed vessel. Temperature is raised while maintaining a nonoxidizing atmosphere inside the hermetically sealed vessel in the above state, and the rust preventive metallic component is supplied from the metal supply source to the particle surface of the magnetic material powder. By this procedure, the rust preventive layer composed essentially of the rust preventive metallic component can be deposited on the particle surface and also on the region along the grain boundaries in the powder particles, by which the magnetic material powder with the rust preventive layer can be obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the bond magnet which used the manufacture approach of a magnetic material, magnetic material powder with a rust-proofing layer, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high performance rare earth permanent magnet ingredients (hereafter, it is called Fe system rare earth magnet ingredient, and the permanent magnet member constituted by it is called Fe system rare earth magnet) which use Fe as a principal component, such as a Nd-Fe-B system magnet ingredient or a Sm-Fe-N system magnet ingredient, are developed, and since especially a Nd-Fe-B system magnet ingredient has outstanding magnetic properties, it is widely used for the motor for various electrical machinery and apparatus or automobiles, or the voice coil motor for computers. A Nd-Fe-B system magnet ingredient is divided roughly into three kinds, a sintered magnet, a hot-working magnet, and a bond magnet (resin bond magnet), by the process. Among these, a bond magnet grinds the quenching thin band which carries out the alloy content of the specified quantity by combination / dissolution back, it makes carry out the rapid solidification of the molten metal by the single rolling method etc., and is obtained, makes raw material magnet powder, fabricates the powder with resin binders, such as an epoxy resin or Nylon, and uses it as the magnet of a desired configuration. The above-mentioned magnet powder has the fine crystal grain organization where the Nd₂Fe₁₄B mold tetragonal intermetallic-compound phase (henceforth a 2-14-plane 1) which are main hard magnetism phases became below the diameter of a single domain particle, and shows high coercive force in the state of powder. Unlike a sintered magnet and a cold workable magnet, by needlessness, dimensional accuracy is high and such a bond magnet almost excels [processing / after shaping] in a configuration degree of freedom, and moreover, since productivity is high, it is especially used for the ring magnet for small motors etc. in large quantities. On the other hand, since it is easy to decompose the Sm-Fe-N system compound phase which bears the magnetic leading role at an elevated temperature, a Sm-Fe-N system magnet ingredient is in the situation of groping for the application as a bond magnet chiefly.

[0003] For example, when the above Fe system rare earth magnet ingredients are using Fe as the principal component, since comparatively many activity rare earth elements are included chemically, under the environment which humidity and temperature specifically

tend to go up depending on an operating environment, corrosion may pose a problem. In order to secure the magnetic properties generally stabilized by Fe system rare earth magnet ingredient, presentation adjustment is carried out in many cases so that a rare earth component more superfluous than the stoichiometry of the intermetallic compound (for example, it is the aforementioned 2-14-plane 1) which forms a magnetic phase may be contained, and the superfluous rare earth component serves as a rare earth rich phase, and serves as a form which forms polyphase structure with a magnetic phase. In such a case, the local battery reaction between unusual appearances is also related, and it can be said that corrosion is in the situation which is easier to advance. If such corrosion advances, it not only leads to the performance degradation of the electronic equipment itself, such as a motor which uses this Fe system rare earth magnet as an excitation medium, but it may have a bad influence on a circumference circuit etc. by scattering of a corrosion reaction object.

[0004] Moreover, if the situation which the above corrosion tends to generate does not change a situation in a raw material powder phase, either, for example, powder is exposed to long duration atmospheric air (especially thing of high humidity), it will be hard coming to avoid the magnetic-properties fall of coercive force, a maximum energy product, etc. by powdered oxidation degradation etc.

[0005] Then, in rustproofing to the above alloys and an intermetallic-compound system magnetic material, appropriate rustproofing is needed. Conventionally, vacuum deposition and electrolysis plating have been used as the concrete approach. However, it is very difficult to cover with the former technique the front face of the magnetic material which has a solid configuration since formation of a coat advances only from an evaporation source to a magnetic material front face, especially magnetic material powder with a small particle size that there are no dark circles in homogeneity. Moreover, it is difficult for it to be possible that the covering metal which carried out the laminating causes the condensation between powder, and to perform covering processing to a lot of magnetic powder. On the other hand, in the latter, there were problems, like while receiving a magnetic material and damage with especially serious raw material powder, the multistage story processing which carries out preliminary covering by Cu with conductivity high as pretreatment etc. in order to make a uniform coat form in the surface oxide layer of magnetic powder with low conductivity is needed with the electrolytic solution used for coat formation.

[0006] Furthermore, in an alloy and intermetallic-compound magnetism powder, especially a rare earth-Fe system magnetic material, the reactivity of the source of oxygen and rare earth metal component which exist in an ambient atmosphere is high, and since the fall of the magnetic properties accompanying this poses an important problem, it is necessary to be able to cover a magnetic material powder front face completely as a covering technique. For that, by the former technique, if a lot of metals (a nonmagnetic metal is usually used) for forming a perfect coat are deposited and it kicks, it will not become, but the dilution effect arises with this non-magnetic metal, and the fall of magnetization is caused. On the other hand, in the latter, while a uniform coat can be formed, the oxygen in the oxide skin on the front face of a magnetic material produced at the time of plating spreads and permeates inside magnetic powder in the heat treatment process at the time of bond magnet production, oxidation advances by this, and magnetic properties fall further.

[0007] In addition, when an alloy and intermetallic-compound magnetism powder are Sm-Fe-N systems, the metal formed as a coat reforms a magnetic powder front face by heat treatment, and raising magnetic properties, especially coercive force H_{cj} is known. in order to advance efficiently the counter diffusion and the reaction with a constituent of a covering metal and a magnetic material in this heat treatment -- an elevated temperature (- 600 degrees C) -- heating (for example, indicated by JP,05-234729,A) -- or it is necessary to carry out long duration (30 hours or more) at low temperature (380-400 degrees C) (K.Makita, S.Hirosawa, J.Alloys Compd., 260 (1997) 236 -241 reference)

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is ground minutely, and chemically, to the unstable magnetic material impalpable powder concerned, in the former, it deposits, only by there being a metal along a direction from the source of vacuum evaporatio~~no~~, and membrane formation takes place, and spots arise on a coat at the surface coating by the present vacuum deposition and present electrolysis plating which are performed to the alloy and the intermetallic-compound system magnetic material. Moreover, since it is a dry process and condensation tends to take place between powder, the front face in which the front face or coat in which rust-proofing capacity is inferior is not formed will remain partially, as a result, oxidation will advance from this field, and degradation of magnetic properties will still be caused. Furthermore, in vacuum deposition, it was difficult to form a protective coat also to internal surfaces from which oxygen tends to serve as a path diffused inside a magnetic material, such as a crack and a grain boundary.

[0009] Moreover, there was a fault that pretreatment was required in order for an oxide layer with the low conductivity by which magnetic properties fall sharply and are further formed in a magnetic powder front face in connection with rustproofing in order that the electrolytic solution used in electrolysis plating may do damage on oxidation etc. to the activity magnetic material itself to check electric-field plating and to produce a uniform coat.

[0010] Therefore, in order to produce the magnetic material which has the outstanding corrosion resistance which can maintain magnetic properties high for a long period of time, establishment of the new formation technique of the uniform rust-proofing coat to a front face is needed [it is not dependent on the ambient atmosphere used for a preservation list about an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material and], without doing damage to magnetic material itself.

[0011] With the membrane formation technique by the conventional vacuum deposition, since it is hard to cover each front face of an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material to homogeneity, desired corrosion resistance has been attained by covering with a lot of metals beyond the need. And the dilution effect arises with the metal (many case nonmagnetic things are used) covered so much in connection with this, and it has the fault of inviting a fall to the magnetic properties of a magnetic material. Therefore, in order to avoid the fall of such magnetic properties, it is desirable to make more uniform the rust-proofing coat made to form on the front face of a magnetic material, and to lessen the amount of the metal used as much as possible as a coat metal.

[0012] On the other hand, after covering a metal on the front face of an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material, while raising the adhesion on a metal coat and the front face of a magnetic material and raising anti-corrosiveness by urging the metal to counter diffusion with a constituent near the front face of a magnetic material

with heating under an inert gas ambient atmosphere or in a vacuum, it may be possible to raise magnetic properties in the further environment-resistant list of a magnetic material. However, since this heat-treatment had been performed at the elevated temperature more than the melting point of the metal used as a coat (- 600 degrees C), with the impalpable powder of a magnetic material, the fall of on the contrary original magnetic properties was not especially avoided by advance of oxidation. This is considered to be generated by reforming the magnetic phase in which the oxide layer produced at the process which forms a coat by heat-treatment exists near the front face of magnetic powder. Therefore, in order to set after such heat treatment and to maintain or raise the high magnetic properties of magnetic material original, the technique to which heat-treatment temperature makes a corrosion-resistant list act on improvement in magnetic properties effectively also at low temperature needs to make it not make degradation of oxidation etc. cause to a magnetic material at the time of metallic coating, and to be established.

[0013] The technical problem of this invention is the ingredient of the permanent magnet used for magnetic circuits, such as various motors and an actuator. The oxygen which exists in the preservation list constituting the main cause of a permanent fall of magnetic properties in a use ambient atmosphere about the alloy and intermetallic-compound system magnetic material which are represented by the rare earth system, The manufacture approach of a magnetic material that adhesion controls effectively the fall of the magnetic properties by the oxidation received from water etc. by making a strong uniform rust-proofing coat form in a magnetic powder front face efficiently, and the stability of the magnetic properties of the magnetic material concerned can be secured by this, It is in offering the magnetic material powder with a rust-proofing layer obtained by that cause, and the bond magnet using it further. It is supplying the high metal of labile to an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material front face as a covering metal in more detail. Use the reaction compatibility of this and the constituent of a magnetic material, and a metal is deposited without dark circles on a powder front face. The metal which gave oxidation resistance and was further supplied by urging formation of a uniform rust-proofing coat at the same time it makes the strong rust-proofing coat of adhesion form by the constituent near the front face of a magnetic material, counter diffusion, and making it react The technique which contributes to improvement in the stability of the technique which makes the resistance to environment and magnetic properties of a magnetic material improve further, and the bond magnet which uses the obtained surface coating magnetism powder as a raw material, and endurance is offered.

[0014]

[Means for Solving the Problem and its Function and Effect] In order to solve the above-mentioned technical problem, the manufacture approach of the magnetic material of this invention The magnetic material powder which consists of a magnetic alloy or a magnetic intermetallic compound, and has the grain boundary of a magnetic material phase in a powder particle, A temperature up is carried out putting in the source of supply (henceforth a rust-proofing metal source of supply) of a metal component (henceforth a rust-proofing metal component) with the rust prevention to this magnetic material powder in a hermetic container by the mixed state, and maintaining the inside of a hermetic container to a non-oxidizing atmosphere in the condition. While the rust-proofing layer which makes a rust-proofing metal component a subject forms in a particle front face by

supplying a rust-proofing metal component to the particle front face of magnetic material powder from a metal source of supply. It is characterized by forming also in the field along the grain boundary inside a powder particle the rust-proofing layer which makes a rust-proofing metal component a subject, and obtaining magnetic material powder with a rust-proofing layer. In addition, in this specification, when a magnetic material powder particle is covered with a metal condition, as long as "the metal component with the rust prevention to magnetic material powder" has the operation from which the magnetic material powder particle is protected from oxidation corrosion, what kind of thing may be used for it. For example, a metal with the effectiveness of protecting the metal in which a passive state coat is formed in on the surface of self, and oxidation resistance is shown and the alloy which constitutes a magnetic material powder particle as a result according to the sacrifice corrosion effectiveness, or an intermetallic compound, a metal (it is desirable to cover the front face of an alloy or an intermetallic compound in this case as precisely as possible) with corrosion potential still higher than said alloy or intermetallic compound, etc. can be illustrated. In addition, it means that the component to which its attention is paid in the quality of an object in this invention, saying a "principal component" or "it considers as a subject" is a component with the highest weight content. [0015] Moreover, the magnetic material powder with a rust-proofing layer of this invention consists of a magnetic alloy or a magnetic intermetallic compound, and is characterized by forming the rust-proofing layer which makes said rust-proofing metal component a subject in the field in alignment with said ***** in the interior of the particle surface section and the particle of the magnetic material powder which has the grain boundary in a particle.

[0016] Furthermore, the bond magnet of this invention is characterized by carrying out resin bond of the above-mentioned magnetic material powder with a rust-proofing layer.

[0017] In rust-proofing down stream processing to an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material, in order to make a uniform coat [be / no spots] form in a magnetic material front face, a rust-proofing metal source of supply is equally supplied in three dimension to the front face of the magnetic material which has a solid configuration, and the required thing for which it restricts and a rust-proofing coat is formed in small quantity is further needed in the amount of covering metals. Thus, making homogeneity cover a magnetic powder front face makes a coat metal advance into the clearance between the magnetic powder which considered as the gaseous state and was piled up, and make it stick to a front face with reaction compatibility with a magnetic material, and it deposits, or distributes magnetic powder in the dispersion medium containing a rust-proofing metal source of supply, and becomes possible by generating an activity metal from a source of supply in the state of this distribution, and depositing a powder front face with reaction compatibility with a magnetic material. By therefore, the thing which the source of a metal and magnetic material powder which are used for covering are mixed, and is heated in a hermetic container in this invention in order to supply a rust-proofing metal source of supply to the magnetic material front face concerned at homogeneity. By depositing a front face using the reaction compatibility of the metal component with high activity (for example, metallic fumes or an organometallic compound) and the constituent of a magnetic material to generate It becomes possible in addition to covering a magnetic material front face to homogeneity without dark circles, to be able to reduce the amount of covering metals on the front face

of a magnetic material, to control the dilution effect by this, and to produce the magnetic material of high magnetization. Furthermore, since it covers with the bottom of the conditions which do not include the source of oxygen, degradation by oxidation of a magnetic material can be controlled and the magnetic powder of the alloy and intermetallic-compound system which reconciled outstanding magnetic properties and a resistance to environment can be produced.

[0018] Furthermore, since the rust-proofing layer (henceforth a grain boundary rust-proofing layer) which makes a rust-proofing metal component a subject is formed also in the field along the grain boundary inside a powder particle, the grain boundary field used as the component diffusion path of oxidation degradation is protected firmly, and the magnetic material powder with a rust-proofing layer of this invention realizable [with the above-mentioned process] becomes much more advantageous, when attaining property degradation by oxidation of a magnetic material. Especially in the case of the hard magnetic material of the new chestnut ESHON mold using the Nd-Fe-B system or Sm-Fe-N system intermetallic compound mentioned later, formation of the above grain boundary rust-proofing layers contributes effective in the improvement in coercive force of a hard magnetic material.

[0019] In this case, it is desirable by making a rust-proofing metal component permeate the particle surface section from a particle front face to the fixed depth to form a rust-proofing layer along the grain boundary which exists in the particle surface section to which oxidation advance tends to progress in the viewpoint which aims at improvement in rust-proofing nature, maintaining high magnetic properties. Thus, in the particle surface section, it comes [more] it to carry out the amount of the rust-proofing layer in which the magnetic material powder with a rust-proofing layer obtained is formed along the grain boundary than the interior of a particle. As for the depth of penetration from a particle front face of the rust-proofing layer formed along the grain boundary, it is desirable to be adjusted to the range of 1 micrometer - 10 micrometers. If the depth of penetration may become insufficient [1 micrometer or less / the grant effectiveness of rust-proofing nature] and exceeds 10 micrometers, it will be hard coming to avoid the bad influence which it has on magnetic properties etc. the component diffusion to which osmosis of a rust-proofing metal component met the grain boundary -- or it is made by supply and a deposit of the metallic fumes to the space in a crack formed along the grain boundary.

[0020] In the surface section of a magnetic material powder particle, it is desirable for a rust-proofing layer to be formed and to become so that thickness may be set to 5nm - 50 micrometers. When the rust-proofing layer thickness of the surface section of a particle becomes insufficient [5nm or less / rust-proofing nature] and exceeds 50 micrometers, it becomes impossible to fully secure a residual magnetic flux density by reduction of the rate of a hard magnetism phase ratio. Moreover, as for the thickness of the rust-proofing layer formed along the grain boundary, it is desirable that it is 1-100nm by the same reason.

[0021] In case the front face of an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material is covered to homogeneity, on a magnetic material front face, the counter diffusion and the reaction of the metal and constituent which are supplied near the front face of a magnetic material occur smoothly by controlling the temperature which heats a magnetic material at the same time it forms a coat. Since the metal supplied is in the

shape of an atom, the shape of a molecule, and a cluster condition, this counter diffusion and reaction have high activity, and thereby, an improvement of magnetic properties is effectively made also for low-temperature heat treatment by the environment-resistant list from the conventional technique.

[0022] An alloy and an intermetallic-compound system magnetic material are applied by mixing with resin and being magnet[shaping and]-ized to a bond magnet. It is related with this bond magnet, especially the bond magnet of the compression-molding mold to which importance is attached as an aperiodic compass. Since oxidation degradation will be effectively controlled by performing anti-oxidation processing to the magnetic material powder used as a raw material if the forming process of a bond magnet is also taken into consideration, It becomes possible by making a uniform rust-proofing coat form on a magnetic material powder front face in this invention to control the oxidation degradation worn over a magnetic use ambient atmosphere in a magnet forming cycle list, and an improvement is made by magnetic high-performance-izing and the list in the endurance of the magnet engine performance.

[0023] As rustproofing to an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material specifically The matter used as a magnetic material and the rust-proofing metal source of supply of a rust-proofing coat by the mixed state After enclosing in a heat-resistant hermetic container, The metal of the shape of the shape of an atom and a cluster is made to generate by heating sources of oxygen, such as oxygen or water, to homogeneity under the ambient atmosphere which is not included dozens of ppm or more. Supply the magnetic material powder front face aiming at this, and the metal concerned is deposited in homogeneity on a magnetic material front face using the reaction compatibility of the component which constitutes a magnetic material or this, and the metal concerned. And it can perform making the rust-proofing coat which consists of a metal, an alloy, or an intermetallic compound form by making it permeate via the grain boundary interface inside the continuing powder (it also being hereafter called a sorption method). The alloy and intermetallic-compound system magnetic material which have a resistance to environment in a high magnetic-properties list by this are realizable.

[0024] A rust-proofing metal component can be supplied to the particle front face of magnetic material powder in the form of metallic fumes. The rust-proofing layer described above by the deposit to the powder particle front face of metallic fumes and diffusion through a grain boundary can be formed in homogeneity. In this case, since specifically using a rust-proofing metal source of supply as the metal ingot or powder containing a rust-proofing metal component, carrying out the temperature up of the inside of a hermetic container to a reduced pressure list, and promoting evaporation of a metal ingot or the rust-proofing metal component from powder can form a uniform rust-proofing layer easily, it is suitable. In order to generate metallic fumes efficiently, it is desirable to heat the inside of a hermetic container desirably the ingot of a rust-proofing metal or more than the powdered melting point more than the boiling point.

[0025] As a rust-proofing metal component, aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn can be used, for example. Since it excels in respect of the rust-proofing effectiveness to the magnetic material powder which uses Fe of a metal condition as a principal component and especially Zn can carry out [low temperature]-izing of the formation temperature of a rust-proofing layer comparatively the top where the rust-

proofing effectiveness is large, the merit on cost of especially these rust-proofing metal components is also large. When using Zn, it is desirable to carry out the temperature up of the temperature in a hermetic container to 300-500 degrees C. Since it becomes impossible for improvement in the sorption facilitatory effect of Zn to the magnetic material powder by the temperature rise to expect more when it may become insufficient [less than 300 degrees C] generating [of Zn steam] temperature and it exceeds 500 degrees C, energy-futility becomes large. Moreover, like a Sm-Fe-N system magnetic material, if temperature becomes high too much, the fall of magnetic properties, such as residual magnetization, may be caused by diffusion of Zn metal to the inside of magnetic phase bulk etc. In this case, naturally the rust-proofing metal component which makes a rust-proofing layer makes a subject one sort of aluminum, In, and Zn, or two sorts or more.

[0026] For example, after enclosing the magnetic powder which uses a rust-proofing metal source of supply as a metal ingot or metal powder, and is made into this and the purpose by the mixed state in a heat-resistant hermetic container, a magnetic powder front face can be supplied as metallic fumes of the shape of the shape of an atom, and a cluster by heating to homogeneity at temperature sufficient in the bottom of reduced pressure for the metal concerned evaporating. And it becomes possible to make the rust-proofing coat constituted from a uniform metal, an alloy, or an intermetallic compound by the grain boundary interface at a magnetic material powder surface list using the reaction compatibility of a magnetic material and the metal concerned form. In this case, Zn metallic fumes of the shape of the shape of an atom and a cluster can be supplied to a magnetic powder surface list at a grain boundary interface by heat-treating mixture with the magnetic powder made into this and the purpose from several minutes to homogeneity at 300 to 500 degrees C after vacuum enclosure for several hours in glass or a metal container using Zn which is a low-boiling point metal as a metal used as the source of a rust-proofing coat. Consequently, it becomes possible to make the coat from 5nm in thickness which consists of the alloys or intermetallic compounds of Zn or Zn, and magnetic powder to 50 micrometers form.

[0027] On the other hand, it is also possible as a rust-proofing metal source of supply to use the organometallic compound of a rust-proofing metal component. According to this approach, disassembly of the organometallic compound from a gaseous phase or the liquid phase (or critical phase with which both mixed and coexisted at homogeneity) enables it to form a uniform rust-proofing layer in magnetic powder. By carrying out a temperature up, where magnetic material powder is specifically distributed in the organic solvent which contained the organometallic compound in the hermetic container, an organometallic compound can be decomposed and returned and said rust-proofing layer can be formed by supplying the rust-proofing metal to generate to the particle front face of magnetic material powder.

[0028] As a rust-proofing metal component contained in an organometallic compound, what makes a subject one sort of aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn or two sorts or more can be used. It can decompose at low temperature comparatively and all have the advantage which can form the rust-proofing layer excellent in rust-proofing nature in homogeneity. In this case, the organic chain C_mH_n combines with the rust-proofing metal atom M which consists of one sort of aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn, or two sorts or more, it can attain low temperature-ization of

decomposition temperature effectively that the carbon atomic number m contained in that organic chain C_mH_n uses one or more (3 or more [Desirably]) things, and it contributes an organometallic compound to the manufacture cost reduction of a rust-proofing layer. In this case, naturally the rust-proofing metal component which makes a rust-proofing layer makes a subject one sort of aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn, or two sorts or more.

[0029] For example, it can heat-treat by distributing magnetic powder in the organic solvent which contains the organometallic compound concerned in hermetic containers, such as an autoclave made from stainless steel, using the organometallic compound (a MR_x ; M = metallic element, $R=C_mH_n$) of a low-boiling point as a rust-proofing metal source of supply which forms a coat in a magnetic powder front face. And an organometallic compound can be decomposed and returned and the rust-proofing layer which consists of a metal, an alloy, or an intermetallic compound can be formed by making a grain boundary interface carry out the sorption of the metal to generate to a magnetic powder surface list. Consequently, the alloy and intermetallic-compound system magnetic material which have a resistance to environment in a high magnetic-properties list are producible.

[0030] If the organometallic compound which contains M =aluminum with comparatively low decomposition temperature, and Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti and Zn also in it is used when using as an organometallic compound the source of supply of the metal which covers a magnetic powder front face, the rust-proofing coat constituted from a metal, an alloy, or an intermetallic compound by the grain boundary interface at a magnetic powder surface list can be formed by heating from several minutes at 150 to 500 degrees C for several hours. It is effective to use the organometallic compound with which it has an organic chain ($m \geq 1$; desirably $m \geq 3$), and a pyrolysis is promoted more at low temperature in addition to containing aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn as a precursor of the metal which covers a magnetic powder front face especially. If it does in this way, the alloy and intermetallic-compound magnetic material the higher resistance to environment was made to give and in which high magnetic properties are shown are producible from several minutes at 50 to 500 degrees C heating for several hours.

[0031] Also when using a metal ingot thru/or powder, or even when using an organometallic compound, after forming a rust-proofing layer by carrying out a temperature up to the first temperature into a hermetic container, it is more advantageous than the first temperature to carry out a temperature up to the second hot temperature, and to heat-treat succeeding in the viewpoint which forms a uniform rust-proofing layer with few defects. The first temperature and the second temperature may be set up in the form where it changes continuously in a respectively fixed temperature requirement, or gradually.

[0032] For example, after supplying a metal to a grain boundary interface and making a coat form in an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material powder surface list, the temperature in a heat-resistant hermetic container is raised as it is, and it can process in two steps which heat-treat at an elevated temperature from membrane formation temperature, or two or more phases beyond it. The list near the front face of a magnetic material can be made by this to promote diffusion and a reaction for the metal which deposited on the front face further by the grain boundary interface, as a result

***** sweet red bean soup with mochi becomes more possible about a resistance to

environment at a magnetic-properties list.

[0033] As magnetic material powder, what makes a subject a Sm-Fe-N system intermetallic compound or a Nd-Fe-TM(transition metals)-N system intermetallic compound can be used as above-mentioned.

[0034] Moreover, what makes a subject a Nd-Fe-B system intermetallic compound can also be used for magnetic material powder. The magnet powder for bond magnets (magnetic material powder) which makes a subject a Nd-Fe-B system intermetallic compound is obtained by grinding the following quenching thin bands. This quenching thin band quenches the molten metal containing the alloy content of the specified quantity, is obtained, and that diameter of average crystal grain is 1 micrometer or less, and it can express a proximate composition type with $RxFe_{100-x-y}By$. Here, R uses Nd as a principal component (atomic content is 50% or more in [all] rare earth at least), and the part is a replaceable rare earth component in either [at least] Dy or Pr, and it is $9 \leq x \leq 15$ and $4 \leq y \leq 10$. In addition, it is also possible to be the form of $RxFe_{100-x-y}vByMv$ and to permute a part by the part of Fe according to the purpose, by another metallic element (for example, Co etc.: for a class to be sufficient as more than one) M. In the range which does not cause the sharp fall of magnetic properties, the amount v of permutations is suitably set up in the about $0.1 \leq v \leq 50$ range.

[0035] By quenching from a molten metal, since the organization where the large $R_2Fe_{14}B$ mold tetragonal intermetallic-compound phase (henceforth a 2-14-plane 1) became a fine crystal grain with a mean particle diameter of 1 micrometer or less is produced and high coercive force and a high residual magnetic flux density are shown in the condition immediately after quenching, each of saturation magnetic flux density and crystal magnetic anisotropies can use the above-mentioned quenching thin band as powder for bond magnets of high performance as it is, if this is ground to the powder of predetermined particle diameter. In addition, if the above-mentioned mean particle diameter exceeds 1 micrometer, since the coercive force of a thin band thru/or the square shape nature of a demagnetization curve will be spoiled and sufficient magnet engine performance will no longer be obtained, the mean particle diameter is made into the thing of the above-mentioned range, and is desirably set to 0.1 micrometers or less still more desirably 0.5 micrometers or less.

[0036] Moreover, as the above mentioned permutation element M of Fe, Co can permute in $v < 30$. It is above-mentioned presentation within the limits, and by making Co contain, while the Curie temperature of a 2-14-plane 1 rises, the temperature coefficient of a residual magnetic flux density is improved, and also in a hot operating environment like the motor for automobiles, the quenching thin band for bond magnets with which stability and outstanding magnetic properties are secured can be obtained. Moreover, the chemical stability of a quenching thin band improves by addition of Co, and it is controlled that the bond magnet which used the thin band also under the environment of heat and high humidity is corroded, or magnetic properties fall. However, since the saturation magnetic flux density of a 2-14-plane 1 will fall and it will lead to the fall of a maximum energy product if the content exceeds 30 atom %, it is not desirable. In addition, the content of Co is desirably good 2.5 to 20 atom %, and to set up within the limits of 5 - 10 atom % still more desirably.

[0037] Next, although it is components other than the above, the rare earth component R is a main constituent of the 2-14-plane 1 which bears the magnetic properties which were

excellent in the quenching thin band, Nd is made into a subject, and a total content is set as the range of 9 - 15 atom % (namely, $9 \leq x \leq 15$). If the content of the rare earth component R becomes under 9 atom %, the ratio of the α -Fe phase which is a soft magnetism phase will increase, and the fall of coercive force will be caused. On the other hand, if 15 atom % is exceeded, the ratio of the nonmagnetic phase which makes a rare earth component a subject will increase, and the fall of saturation magnetic flux density will be caused. Since each of these leads to the fall of a maximum energy product, the content of the rare earth component R is made into the thing of the above-mentioned range, and is desirably good ten to 13 atom %, and to set up within the limits of 11 - 12 atom % still more desirably.

[0038] Moreover, a part of rare earth component R which makes Nd a subject can be permuted by Dy or Pr. By adding Dy, the anisotropy field of a 2-14-plane 1 is raised, and the coercive force of a quenching thin band can be raised sharply. Thereby, since a fallen part of the coercive force in an elevated temperature is compensated when a magnet is used in the environment where temperature tends to rise, the hard disk drive of a computer, the motor for automobiles, etc. can obtain the magnet which is equal to use in a severe temperature environment. The addition can be suitably chosen within the limits of 0.1 - pentatomic %. However, since Dy is expensive and it causes a raw material cost rise of a magnet, it is not desirable, except that the saturation magnetic flux density of a 2-14-plane 1 will fall and the fall of a maximum energy product will be caused, if an addition exceeds pentatomic %. In addition, although Tb is still more expensive than Dy, since it has an EQC or the improvement effectiveness in coercive force beyond it mostly with Dy, depending on the purpose, it is usable.

[0039] On the other hand, since Pr does not change the value of the saturation magnetic flux density and an anisotropy field so much when Nd in a 2-14-plane 1 is permuted, it is also possible to permute the whole quantity by Pr depending on the considerable amount of Nd component of a quenching thin band and the case, but the separation rare earth of Pr is more expensive than that of Nd, and combination in the form of the separation rare earth is not desirable in order to cause the rise of raw material cost. However, since raw material cost can be reduced if the separation extract of the Pr is carried out with Nd in the separation purification process of a rare earth raw material, and these are blended in the form of didym (for example, didym metal), since the didym which is the non-dissociating rare earth of Nd and Pr is cheaper than the separation rare earth of Nd and Pr, it is convenient. In this case, the content of Pr in the quenching thin band finally obtained will become settled with Pr content ratio in the didym used.

[0040] In addition, although it is desirable not to contribute to the rise of an energy product, or not to reduce this conversely, and not to contain as much as possible as for each rare earth elements except having described above, even if what the total amount mixes unescapable by within the limits below 1 atom % with rare earth components, such as Above Nd, Dy, and Pr, for example contains, it does not interfere.

[0041] Next, B is the indispensable constituent of a 2-14-plane 1 like the rare earth component R, and the content is set up within the limits of 4 - 10 atom % (namely, $4 \leq y \leq 10$). If the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ type phase of soft magnetism will generate, the fall of coercive force will be caused, if the content of B becomes under 4 atom %, and a content exceeds 10 atom %, a nonmagnetic NdFe_4B_4 type phase will generate and saturation magnetic flux density will fall. Since it is connected with reducing a maximum energy

product in any case, let B content be the thing of the above-mentioned range. The content of B is desirably good four to 8 atom %, and to set up within the limits of 5 - 7 atom % still more desirably.

[0042] Fe bears the principal part of the big saturation magnetization as an indispensable constituent of a 2-14-plane 1.

[0043] Such a quenching thin band can be ground so that the mean particle diameter may be set to 500 micrometers or less, and it can be used as the powder for bond magnets.

And it can consider as a bond magnet by forming a coating coat in the powder as below-mentioned, and combining with it with resin, such as an epoxy resin, phenol resin, and Nylon, further. Here, since distribution of the magnet [be / it / 500 micrometers or more] powder in a bond magnet and resin becomes uneven and the mean particle diameter of the above-mentioned bond magnet powder becomes the cause which produces dispersion in surface magnetic-flux distribution of a bond magnet, let mean particle diameter be the following [the above]. On the other hand, since the flow nature of magnet powder will fall, the smooth restoration to the metal mold will become difficult and the fall of productivity will be caused when manufacturing a bond magnet, for example with compression molding if mean particle diameter becomes fine too much, it is set up more than predetermined mean particle diameter. In addition, the mean particle diameter of magnet powder is desirably good to set [50-400-micrometer] up within the limits of 100-300 micrometers still more desirably.

[0044] Hereafter, the manufacture approach of the quenching thin band for bond magnets, the bond magnet powder using it, and a bond magnet is explained. First, the alloy content of the specified quantity is blended and then the alloy content is dissolved in predetermined ambient atmospheres, such as an inert gas ambient atmosphere or a vacuum ambient atmosphere. The alloy content blended may blend each component independently, or may blend it in the form of hardeners, such as a Nd-Fe alloy and ferroboron, or any are sufficient as it. Moreover, the dissolution can use the well-known dissolutions approach, such as for example, the RF induction dissolution and the arc dissolution.

[0045] Next, the quenching thin band of the shape of thin band-like one thru/or a flake is manufactured by carrying out the rapid solidification of the molten metal. Inert gas ambient atmospheres, such as an argon, are used, and the ambient atmosphere of quenching begins the single rolling method as the approach of quenching, and can apply various approaches, such as the congruence rolling method, the Sprat quenching method, a centrifugal quenching method, and the gas atomizing method. It is easy, and the cooling effectiveness of a molten metal is high, and it is [among these / especially the single rolling method has homogeneous adjustment of the cooling rate by roll peripheral speed and] suitable for it for mass-producing the quenching thin band of high performance. In this case, it is desirable to make roll peripheral speed desirable in 10-30m/second a second 5-35m /, when obtaining the quenching thin band which has detailed and uniform crystal grain and was excellent in magnetic properties.

[0046] By the well-known grinding approach of using a stamp mill, a feather mill, a disc mill, etc., the obtained quenching thin band is ground so that it may become the above-mentioned mean particle diameter, and let it be the powder for bond magnets. In addition, after carrying out coarse grinding, two steps (or multistage story beyond it) pulverized further may grind. In addition, the particle size regulation of the powder after grinding is

suitably carried out by a mesh etc., and it is desirable to carry out grain refining.

[0047] Here, the grinding front stirrup can heat-treat after grinding the quenching thin band obtained by the above-mentioned rapid solidification in a 400-1000-degree C temperature requirement. The thin band immediately after quenching may produce the amorphous section for near the contact section for example, with a quenching roll etc. into the part to which a cooling rate becomes large especially. This amorphous section is soft magnetism and may cause coercive force, the square shape nature of a demagnetization curve, the fall of an energy product, etc. Then, by performing the above-mentioned heat treatment to a quenching thin band, the above-mentioned amorphous section produced immediately after quenching can be crystallized, and the fall of an energy product etc. can be prevented. When heat treatment temperature is lower than 400 degrees C, crystallization of the above-mentioned amorphous section does not progress enough, and above-mentioned effectiveness is not acquired enough. On the other hand, if heat treatment temperature exceeds 1000 degrees C, crystal grain will grow and make it big and rough, and coercive force thru/or an energy product will fall on the contrary. Therefore, heat treatment temperature is set up within the limits of above-mentioned, and is desirably set up within the limits of 600-700 degrees C still more desirably 500-800 degrees C.

[0048] The rust-proofing layer described above by the approach of this invention to the powder for bond magnets obtained by the above approach is formed, it mixes with a resinous principle after that, and a bond magnet is manufactured pressing or by carrying out injection molding. When based on pressing, the thermosetting resin of the shape of powder, such as an epoxy resin, is pressed into the above-mentioned magnet powder with about two 5 - 10 t/cm welding pressure by the specified quantity, for example, press forming by metal mold with [mix about 1 to 5% of the weight, for example,] a die and a pan etc. By heating the acquired Plastic solid after shaping to predetermined about temperature, for example, 80-180 degrees C, resin is stiffened and a bond magnet is obtained. In addition, heating for resin hardening may be performed during the above-mentioned pressing. According to this approach, the consistency of the magnet powder in the bond magnet obtained can be made high, and it is suitable for manufacturing the high performance ring magnet for small motors etc.

[0049] the case where it is based on injection molding on the other hand -- first -- thermoplastics, such as Nylon, -- magnet powder -- receiving -- a little more amounts than the case of compression molding -- for example, it adds about 10 to 30% of the weight, this is kneaded, and the compound for shaping is produced. And the bond magnet of a desired configuration is obtained by carrying out heating softening of this compound, and carrying out injection molding to the cavity of metal mold using a predetermined making machine. Although it is based on compression molding since the bond magnet obtained by this approach has a little low magnet powder consistency, there is an advantage which can manufacture the magnet of a various and complicated configuration easily, and attached components, such as a motor spindle, can also really be fabricated with the above-mentioned compound (insert molding). For example, radial magnetization is carried out and a ring-like bond magnet is used as a motor rotor or a stator.

[0050]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing and experimental data.

(Gestalt 1 of operation) The example which used the rust-proofing metal source of supply as Zn powder, and carried it out to the Sm-Fe-N system of a rare earth magnetic material using the sorption method of this invention is shown below. Using here uses a rust-proofing metal source of supply as a metal ingot or metal powder. After enclosing the magnetic powder made into this and the purpose by the mixed state in a heat-resistant hermetic container, A magnetic powder front face is supplied as metallic fumes of the shape of the shape of an atom, and a cluster by heating to homogeneity at temperature sufficient in the bottom of reduced pressure for the metal concerned evaporating. It is the approach of making the rust-proofing coat constituted from a uniform metal, an alloy, or an intermetallic compound by the grain boundary interface at a magnetic material powder surface list using the reaction compatibility of a magnetic material and the metal concerned form (henceforth the first law).

[0051] By carrying out the wet ball milling of the Sm-Fe-N system magnetic material in the nonpolar organic solvent which added the surface active agent, uniform grinding is attained that it is hard to receive oxidation originating in the oxygen or water in an ambient atmosphere, and an oxygen content can produce little small impalpable powder of particle size distribution.

[0052] Five or less % of the weight of Zn metal is mixed to the produced Sm-Fe-N system impalpable powder, and it introduces into glassware. Moreover, the coat which becomes possible [controlling effectively the condensation between the powder which produces a shot in a sorption processing process by introducing in glassware with these mixing powder], and does not have uniform spots can be formed. After carrying out evacuation to 1×10^{-6} Torr extent, the sealed tube of the inside of glassware is carried out (drawing 1 , 2 reference).

[0053] Zn metal is made to evaporate by heating to homogeneity the whole glassware which carried out the vacuum sealed tube at the various temperature of 300 to 500 degrees C for 2 hours, and Zn sorption to that front face is promoted by putting magnetic impalpable powder into this Zn steam.

[0054] The dependency over the sorption processing temperature of coercive force H_{cj} is shown in the residual magnetic flux density B_r list of magnetic impalpable powder which performed sorption processing at drawing 3 . Although the amount of Zn metals made to vapor-deposit or plate was required 10% of the weight or more to magnetic powder in order to see increase of coercive force H_{cj} by heat-treatment near the melting point (419.6 degrees C) of Zn metal and to acquire sufficient coercive force H_{cj} conventionally In this invention, the improvement in coercive force H_{cj} became remarkable even from the sorption processing in 350 degrees C of low temperature from the conventional technique, and improvement in about 4 % of the weight and little and sufficient coercive force was found also for the amount of Zn metals at that time to magnetic powder. Moreover, with the magnetic powder which performed sorption processing, the residual magnetic flux density B_r also showed 0.8T, and was obtained with vacuum deposition and electrolysis plating, and the magnetic powder, the EQC, or the high residual magnetic flux density B_r value beyond it which heat-treated for the raise in coercive force was acquired.

[0055] Next, sorption temperature is fixed to drawing 5 with 350 degrees C, and the value of the coercive force H_{cj} when changing the sorption processing time is shown. Moreover, coercive force change of the covering powder produced by vacuum deposition

as a comparison is also shown in coincidence.

[0056] As opposed to heat-treating [of 380 degrees C and an addition of about 30 hours] after vacuum evaporation covering processing with the covering powder produced by vacuum deposition, in order to acquire the coercive force of 1 MA/m extent Coercive force big enough was acquired on the conditions of the low temperature and short time of 350 degrees C and 2 hours, and the Zn/Sm-Fe-N system powder produced using the sorption method developed this time became clear [that improvement in magnetic properties is efficiently possible even for one step of processings]. this -- a powder front-face top -- high -- it is for the sorption of an activity metal to advance to homogeneity in three dimension, and since osmosis and diffusion of a sorption metal advance from the grain boundary etc. in a crack list [activity / section / magnetic / powder surface], it is thought that a reaction advances more easily.

[0057] The amount dependency of Zn metals of the coercive force of the Zn/Sm-Fe-N system covering powder covered to drawing 4 using the sorption method concerning the first law is shown. Moreover, the amount dependency of Zn metals of the coercive force of the covering powder produced with vacuum deposition as a comparison is shown.

[0058] Although it is thought with vacuum deposition that 5 - 6% of the weight of Zn metal is the need at worst in order to raise the value of coercive force, by the sorption method by this invention, the amount of Zn metals comes out enough at about 3 % of the weight, and understands a certain thing. It becomes possible to lessen the amount of metals which the fall of the flux density by existence of non-magnetic metal is controlled, and is mixed with magnetic powder as a coat source of supply by this.

[0059] It is the scanning electron microscope (SEM) photograph of the magnetic impalpable powder which sorbed Zn metal on the front face using the technique of having used the sorption operation concerning said first law for drawing 6 . The abundance ratio of the covering metal Zn of the magnetic impalpable powder front face by the electron probe X ray microanalyzer (EPMA) is shown in Table 1 as compared with Sm. In addition, the measurement front face of the magnetic material in Table 1 is equivalent to the front face of the magnetic material shown in drawing 6 . This shows that Zn metal forms the coat in homogeneity mostly in the front face of magnetic impalpable powder.

[0060]

[Table 1]

測定表面	Zn	Sm
(A)	1.1	1.0
(B)	0.7	1.0
(C)	0.9	1.0

[0061] In said first law, the thin film X-ray pattern of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which carried out sorption covering of the Zn metal when making whenever [stoving temperature] into 350 degrees C or 500 degrees C on the front face is shown in drawing 7 . As a comparison, the thin film X-ray pattern of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which has not performed rustproofing is also shown collectively. Although a front face oxidizes in atmospheric air and the magnetic

impalpable powder which has not performed rustproofing forms the amorphous phase, it turns out that the mother structure of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ mold remained although the deposit of some $\alpha\text{-Fe}$ was found, and the magnetic impalpable powder which performed sorption processing at 350 degrees C has controlled oxidation effectively.

[0062] Aging of the coercive force H_{cj} in the atmospheric air of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed rustproofing by said first law is shown in drawing 8. Ultraviolet radiation decomposes the diethylzinc ($\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) which is one of the organometallic compounds currently indicated by JP,08-143913,A as a comparison, and aging of the coercive force H_{cj} of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which carried out surface coating of the Zn metal is also collectively shown using the technique of generating a coat metal. The coercive force H_{cj} of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed rustproofing by the covering approach by JP,08-143913,A declined gradually at 50 degrees C among atmospheric air, without the value being unmaintainable. On the other hand, since there is no change in the value even if it leaves the coercive force H_{cj} of the Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed rustproofing by this invention at 50 degrees C among atmospheric air for 600 hours, and the high value was maintained, the coat formed by the sorption method became clear [excelling according to the rust-proofing effectiveness].

[0063] (Gestalt 2 of operation) By the first law similar to the gestalt 1 of operation, the example which carried out the rust-proofing metal source of supply using Zn powder to the Nd-Fe-B system of said rare earth magnetic material is shown below. First, after mixing 5 or less % of the weight of Zn metal to the Nd-Fe-B system magnetism powder which gave the hydrogenation-disproportionation-dehydrogenation-recombining method (it is common knowledge as a HDDR method) as different direction-ized processing, introducing into glassware, and carrying out evacuation to 1×10^{-6} Torr extent, the sealed tube of this glassware is carried out. Moreover, condensation can be controlled effectively at the time of sorption processing by introducing mixed media, such as a shot, into glassware with the mixed powder of Nd-Fe-B system magnetism powder and Zn metal powder (drawing 1, 2 reference).

[0064] Zn metal is made to evaporate by heating to homogeneity the whole glassware which carried out the vacuum sealed tube at the various temperature of 300 to 450 degrees C for 2 hours, and the sorption to a grain boundary interface is promoted in a powdered surface list by putting Nd-Fe-B system magnetism impalpable powder into this Zn steam. Since many cracks are formed among $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ crystal grain children, to be advantageous when performing the sorption of Zn to a grain boundary interface is considered by the surface section of the particle obtained by the HDDR method.

[0065] Drawing 9 is FE-SEM. The presentation image of a presentation is shown by one 1500 times the photography scale factor of this about the whole powder particle.

Moreover, drawing 10 is FE-SEM. The presentation image of a presentation is shown by one 5000 times the photography scale factor of this about the surface part of a powder particle. It turns out that a surface layer with a thickness of 3-4 micrometers exists in a powder front face, and this layer encloses the whole particle in homogeneity from these drawings. The same surface layer can also perform a Sm-Fe-TM-N system powder particle in a Sm-Fe-N system list.

[0066] On the other hand, the result of having observed these surface layers by TEM in

the FE-SEM list is shown in drawing 11 and 12. The surface layer consisted of drawings from the detailed Nd₂Fe₁₄B crystal grain child, and those grain boundaries became clear [being covered with the grain boundary phase of five to 40 nm width of face] further. In addition, these grain boundary layers have checked consisting of not only Zn metal but alloys or compound phases with Zn, Nd, or Fe from the component analysis by EDX. However, the content of Zn is more than 50 mass %, and was also found by that it is what uses Zn as a principal component.

[0067] Next, the magnetic properties of the anisotropy Nd-Fe-B system magnetism powder which performed sorption processing are shown in Table 2.

[0068]

[Table 2]

収着処理		磁気特性			亜鉛量 (wt%)
温度 (℃)	時間 (時)	残留磁束密度 (T)	保磁力 (MAm ⁻¹)	最大エネルギー積 (kJm ⁻³)	
—	—	1.33	1.07	327	—
300	3.0	1.22	1.03	272	*
350	0.5	1.31	1.05	314	2.06
	1.0	1.30	1.04	311	2.01
	1.5	1.29	1.03	304	2.26
	3.0	1.24	0.99	280	1.89
400	1.5	1.23	0.87	258	2.02

*金属亜鉛が気化せず残存

[0069] The magnetic properties of the Nd-Fe-B system magnetism powder which performed rustproofing using the sorption method concerning the first law are raising sorption processing temperature, and fell as compared with the magnetic properties of raw material magnetism powder. In the sorption processing in 300 degrees C, Zn metal powder mixed with magnetic powder did not evaporate, and remained.

[0070] Moreover, when sorption processing was performed at 350 degrees C, while lengthening sorption time amount, magnetic properties fell. However, although the dilution effect by having covered nonmagnetic Zn metal arose and some fall was seen also after performing sorption processing, the high residual magnetic flux density Br which is still about 1.3T was maintained, and maximum energy product (BH) max also became clear [that 300 kJ/m³ and a very high property are shown] (refer to drawing 13).

[0071] Aging of the flux density when leaving the compression-molding resin bond magnet which used as the raw material the Nd-Fe-B system magnetism powder which performed rustproofing by the sorption method which starts the first law at drawing 15 at the drawing 14 list at 120 degrees C among atmospheric air at 80-degree-C list is shown, respectively.

[0072] The result of having been smaller than the bond magnet using unsettled Nd-Fe-B system magnetism powder also in which [80 degrees C and 120 degrees C] as for the demagnetizing factor of the compression-molding resin bond magnet produced using the Nd-Fe-B system magnetism powder which performed rustproofing by the sorption method concerning the first law, having 1000 more hours after-maximum-magnetized, and having asked for the permanent demagnetizing factor is shown in Table 3. The permanent demagnetizing factor of the bond magnet produced using the Zn/Nd-Fe-B

system magnetism powder which gave surface coating by the sorption method by this invention had the small absolute value compared with them (-8.1% and -10.9%) of a bond magnet which used -3.6% and unsettled powder for 80-degree-C list -3.9% at 120 degrees C at the list, respectively, and it became clear that the endurance in atmospheric air is improved sharply.

[0073]

[Table 3]

温度 (°C)	永久減磁率 (%)	
	Zn/Nd—Fe—B	Nd—Fe—B
80	-3.9	-8.1
120	-3.6	-10.9

[0074] next -- this invention -- it can set -- a sorption -- a method -- using -- surface coating -- having given -- Zn/Nd-Fe-B -- a system -- magnetism -- powder -- a raw material -- ***** -- having produced -- resin -- bond -- a magnet -- a residual magnetic flux density -- Br -- a list -- coercive force -- Hcj -- 120 -- degree C -- it can set -- a temperature coefficient -- alpha -- (-- Br --) -- a list -- beta (Hcj) -- respectively -- Table 4 -- being shown .

[0075]

[Table 4]

試料	温度係数 (%/°C)	
	α (Br)	β (Hcj)
収着法	-0.047	-0.52
未処理	-0.078	-0.52
MQA-T (市販)	-0.090	-0.55

[0076] From Table 4, even if it compared with it of commercial anisotropy bond magnet MQA-T the temperature coefficient beta of the coercive force Hcj of the resin bond magnet which uses as a raw material the Zn/Nd-Fe-B system magnetism powder which performed sorption processing in this invention (Hcj) at the bond magnet list which used unsettled powder, improvement large in temperature-coefficient [of a residual magnetic flux density Br] alpha (Br) is found to having been an equivalent value, and it can improve the thermal resistance of a Nd-Fe-B system bond magnet.

[0077] versatility -- conditions -- a sorption -- processing -- having given -- Nd-Fe-B -- a system -- magnetism -- powder -- a raw material -- ***** -- having produced -- resin -- bond -- a magnet -- coercive force -- Hcj -- a list -- a residual magnetic flux density -- Br -- 150 -- degree C -- it can set -- a temperature coefficient -- alpha -- (-- Br --) -- a list -- (Hcj) -- Table 5 -- respectively -- being shown .

[0078]

[Table 5]

粒径 (μm)	収着処理条件		温度係数 (度/%)	
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (時)	$\alpha(\text{Br})$	$\beta(\text{Hcj})$
88~105	—	—	-0.125	-0.528
	350	0.5	-0.128	-0.530
	350	1.5	-0.116	-0.509
	350	3.0	-0.116	-0.493
53~88	350	1.5	-0.119	-0.510

[0079] With the resin bond magnet which uses as a raw material from a table the Nd-Fe-B system magnetism powder which performed sorption processing, it turns out that a residual magnetic flux density Br list improves at the temperature coefficient alpha (Br) list of coercive force Hcj because (Hcj) lengthens the sorption processing time. Moreover, even if it makes small particle size of Nd-Fe-B system magnetism powder, it is possible to produce the resin bond magnet which has an equivalent temperature coefficient.

[0080] (Gestalt 3 of operation) Using with this operation gestalt as the rust-proofing metal source of supply which forms a coat in a magnetic powder front face -- the organometallic compound (a MR_x ; M= metallic element --) of a low-boiling point By heat-treating by distributing magnetic powder using $\text{R}=\text{CmHn}$ in the organic solvent which contains the organometallic compound concerned in hermetic containers, such as an autoclave made from stainless steel It is the approach of making the rust-proofing coat which consists of a metal, an alloy, or an intermetallic compound form, by disassembling an organometallic compound, returning and making a grain boundary interface carry out the sorption of the metal to generate to a magnetic powder surface list (henceforth the second law). Hereafter, the example which carried out rustproofing by the pyrolysis of an organometallic compound using diethylzinc ($\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) to the Sm-Fe-N system of a rare earth magnetic material is shown below. In addition, as an organometallic compound, it is possible to use aluminum $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, Ga $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, In $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$, Si $(\text{CH}_3)_4$, germanium $(\text{CH}_3)_4$, Sn $(\text{CH}_3)_4$, and Ti $(\text{CH}_3)_4$ grade besides this.

[0081] By carrying out the wet ball milling of the Sm-Fe-N system magnetic material in the nonpolar organic solvent which added the surface active agent, uniform grinding is attained that it is hard to receive the oxidation out of an ambient atmosphere, and an oxygen content can produce little narrow impalpable powder of particle size distribution. All over the glove compartment where inert gas was filled up, the produced Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder and the nonpolar organic solvent which contains diethylzinc as a dispersion medium are introduced into an autoclave, respectively, and is sealed. While versatility carries out time amount shake of the sealed autoclave above the pyrolysis temperature of diethylzinc, the pyrolysis of the diethylzinc is carried out by heating to homogeneity, and a Sm-Fe-N magnetism powder front face is covered (refer to drawing 16). Here, it is reported that the pyrolysis temperature of diethylzinc ($\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) is 170 degrees C to 230 degrees C (Applied Organometallic Chemistry, 5, and 337 (1991)).

[0082] The amount of oxygen is combined with them of raw material powder, and is

shown in Table 6 at the residual magnetic flux density Br and coercive force Hcj list of Zn/Sm-Fe-N system magnetism powder which added 0.15g diethylzinc, carried out by whenever [higher than pyrolysis temperature stoving temperature / various], and gave surface coating. Here, if it assumes that the addition of 0.15g of diethylzinc is altogether pyrolyzed by heat-treatment, 3% of the weight of a coat metal is generable to magnetic powder.

[0083]

[Table 6]

处理温度 (℃)	金属量 (重量%)	残留磁束密度 Br (T)	保磁力 Hcj (MA/m)	酸素含有量 (重量%)
—	—	1.39	0.80	0.32
250	2.65	0.82	0.80	0.41
350	2.22	0.70	0.97	0.39

[0084] In the Zn/Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed metallic coating from Table 6 using the pyrolysis of the diethylzinc which is one of the organometallic compounds by this invention, improvement in coercive force Hcj was found by performing pyrolysis covering processing at 350 degrees C. It sees by heat-treating near the melting point (419.6 degrees C) of Zn metal, or at the temperature beyond it, as the increment in such coercive force Hcj was mentioned above. In order to acquire sufficient coercive force Hcj, although about 10% of the weight or more of the amount of Zn metals was required, with vacuum deposition or electric-field plating, to Sm-Fe-N magnetism powder Like the sorption method in this invention by supplying an activity metal to a magnetic powder front face by the pyrolysis of an organometallic compound Improvement in coercive force Hcj was found from 350 degrees C of low temperature from the conventional heat treatment temperature, and effectiveness was seen also about the amount of metals covered further by the increment in coercive force Hcj also in about 2.5 % of the weight and the very little amount of Zn metals.

[0085] The residual magnetic flux density Br of the Zn/Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed rustproofing on the other hand using the metal generated by the pyrolysis of diethylzinc as an organometallic compound in this invention was 0.8T [comparable as it of Zn/Sm-Fe-N system magnetism impalpable powder which performed sorption processing mentioned above], covering processing was performed with vacuum deposition and electric-field plating, and the residual magnetic flux density Br of magnetic powder and EQC which performed high coercive force-ized processing succeedingly, or the value beyond it was acquired.

[0086] Moreover, the increment in a large oxygen content does not take place in coat formation down stream processing, but the Zn/Sm-Fe-N system magnetism powder produced from Table 6 using the technique of the pyrolysis of the organometallic compound by this invention becomes possible [controlling oxidation effectively by covering magnetic powder] from the source of oxygen at the same time the organic solvent used as a dispersion medium distributes magnetic powder.

[0087] Aging in 50 degrees C is shown among the atmospheric air of the coercive force Hcj of the Zn/Sm-Fe-N magnetism powder which performed rustproofing to drawing 17

by the pyrolysis of the organometallic compound by this invention. As a comparison of covering powder, a metal is generated for the organometallic compound currently indicated by JP,08-143913,A using a photolysis, and aging of the coercive force H_{cj} of Sm-Fe-N magnetism powder which performed Zn metallic coating by the technique of making a coat form in a front face using this is also shown collectively. Among atmospheric air, at 50 degrees C, the coercive force H_{cj} of the Zn/Sm-Fe-N system magnetism powder which covered with the technique by JP,08-143913,A could not maintain initial value, but declined gradually. On the other hand, among atmospheric air, even if it left the coercive force H_{cj} of Zn/Sm-Fe-N magnetism non-** which performed rustproofing by the pyrolysis of the organometallic compound by this invention at 50 degrees C, it became clear [maintaining a high value and having the outstanding resistance to environment].

[0088] (Gestalt 4 of operation) The example carried out to the Nd-Fe-B system of a rare earth magnetic material which performed rustproofing by the pyrolysis of the organometallic compound concerning the second law similar to the gestalt 3 of operation is shown below. The magnetic properties of the Nd-Fe-B system magnetism powder which carried out surface coating of the magnetic properties of the Nd-Fe-B system magnetism powder which performed surface coating using the metal generated by the pyrolysis of the diethylzinc by this invention to JP,08-143913,A using the technique of an indication as a comparison sample are collectively shown in Table 7.

[0089]

[Table 7]

試料	残留磁束密度 Br (T)	保磁力 H _{cj} (MA/m)	最大エネルギー積 (BH) _{max} (kJ/m ³)	亜鉛金属量 (重量%)
Nd-Fe-B	1.32	1.04	314	
本発明	1.30	1.03	302	0.58
比較試料	132	1.08	317	0.02

[0090] Although the Nd-Fe-B magnetism powder which performed rustproofing from the table using coating by this invention held the value with a still high maximum energy product (BH)_{max} value in the residual magnetic flux density Br and the coercive force H_{cj} list, as compared with the value of the covering powder by the technique of JP,08-143913,A, the value low a little was shown in the raw material powder list for heat-treatment at the pyrolysis temperature of an organometallic compound. However, the amount of Zn metals which covered the front face of Nd-Fe-B magnetism powder with the technique of JP,08-143913,A was 0.02 % of the weight. On the other hand, it was possible to have covered a front face with a lot of Zn metals, the amount of covering of the amount of the Zn/Nd-Fe-B magnetism powder which performed surface coating by the pyrolysis of the diethylzinc by this invention of Zn metals improving sharply as compared with 0.58 % of the weight and the technique of JP,08-143913,A, and holding high magnetic properties.

[0091] The scanning electron microscope (SEM) photograph of the cross section of the Zn/Nd-Fe-B magnetism powder which gave surface coating to drawing 18 by the

pyrolysis of the organometallic compound by this invention is shown. It is the result of Table 8 measuring the abundance ratio of Zn with an electron probe X ray microanalyzer (EPMA) in the drawing 19 list at the neodium Nd list from the magnetic powder front face of drawing 18 to the direction of the interior. It turns out that counter diffusion of the Zn metal which deposited on the front face by the pyrolysis of the diethylzinc which is an organometallic compound since Nd which Zn which generated by the pyrolysis of diethylzinc from this and deposited on the magnetic powder front face is diffused from a front face to the interior at pyrolysis processing temperature, and is the constituent of a magnetic material on the other hand is diffused to the front face is carried out to the constituent of a magnetic material in pyrolysis processing temperature, and the rust-proofing coat more high [of adhesion] is formed.

[0092]

[Table 8]

測定位置	M/(Zn+Nd)	
	Zn	Nd
A	0.54	0.46
B	0.19	0.81
C	0.10	0.90
D	0.09	0.91
E	0.08	0.92
F	0.09	0.91
G	0.09	0.91

[0093] The anisotropy resin bond magnet which used as the raw material the Zn/Nd-Fe-B magnetism powder which performed rustproofing using the sorption method using the pyrolysis of the organometallic compound by this invention was made as an experiment, among the atmospheric air of this, aging of the flux density in 80 degrees C was pursued, and the demagnetizing factor was measured. The demagnetizing factor in the same conditions of the resin bond magnet which used unsettled Nd-Fe-B magnetism powder as the raw material for the result is collectively shown in drawing 20 . It turned out that the bond magnet using the Nd-Fe-B magnetism powder which carried out surface coating with coating by this invention from this maintains flux density high for a long period of time, and it has a high resistance to environment.

[0094]

[Effect of the Invention] By the technique conventionally used as surface rustproofing of an alloy and an intermetallic-compound system magnetic material in this invention As opposed to spots having arisen, since a deposit of a coat metal advanced in flat surface (two-dimensional) to a powder front face, and a lot of covering metals having been completely required for the wrap sake in the front face While it is uniform and production of a rust-proofing coat excellent in corrosion resistance is possible by performing surface treatment of a rare earth magnetic material by depositing a metal in three dimension The fall of the magnetization by the dilution effect which reduction-ization of the amount of

covering metals is made and non-magnetic metal causes can also be avoided, and the magnetic material of high magnetization is produced. Furthermore, in addition to the high coat of adhesion being formed and the fall of large magnetic properties being avoided, without performing heat treatment in an elevated temperature, since the counter diffusion of a covering metal and a constituent also advances at low temperature as compared with the conventional technique, since magnetic properties improve by the single step, the complicated process in a multistage story becomes unnecessary. [/ near the front face] [0095] that is , a metal deposit that there be no dark circles in the complicated solid part front face of an ingredient , in addition to the ability to form a uniform rust proofing coat , the counter diffusion and the reaction of the magnetic material which serve as a substrate also at a low temperature compared with the conventional technique with a constituent advance , and improvement in magnetic properties be attain in this invention by supply a metal with high activity to a powder front face with heating in a hermetic container to the alloy and the intermetallic compound system magnetic material which degradation of magnetic properties produce by oxidation . Furthermore, the metal rust-proofing coat generated in this way is effective in controlling unescapable oxidation of the target magnetic material effectively, and maintaining the high magnetic properties of these original also in atmospheric air. Thereby, contributing to high corrosion resistance-ization greatly is expectable in the high performance-ized list of a bond magnet which is expanding the need as an applicable field of a magnetic material in recent years.

[Translation done.]

NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The magnetic material powder which consists of a magnetic alloy or a magnetic intermetallic compound, and has the grain boundary of a magnetic material phase in a powder particle, The source of supply of a metal component (henceforth a rust-proofing metal component) with the rust prevention to this magnetic material powder A temperature up is carried out putting in in a hermetic container by the mixed state, and maintaining the inside of said hermetic container to a non-oxidizing atmosphere in the condition. (It is hereafter called a rust-proofing metal source of supply) While forming in a particle front face the rust-proofing layer which makes said rust-proofing metal component a subject by supplying said rust-proofing metal component to the particle front face of said magnetic material powder from said metal source of supply The

manufacture approach of the magnetic material characterized by forming also in the field along said grain boundary inside a powder particle the rust-proofing layer which makes said rust-proofing metal component a subject, and obtaining magnetic material powder with a rust-proofing layer.

[Claim 2] The manufacture approach of the magnetic material according to claim 1 which forms said rust-proofing layer along the grain boundary which exists in said particle surface section by making said rust-proofing metal component permeate the particle surface section in Mr. fixed Fukushima from a particle front face.

[Claim 3] Said rust-proofing metal component is the manufacture approach of the magnetic material according to claim 1 or 2 supplied to the particle front face of said magnetic material powder in the form of metallic fumes.

[Claim 4] the metal ingot or powder which contained said rust-proofing metal component for said rust-proofing metal source of supply -- carrying out -- the manufacture approach of a magnetic material given [the inside of said hermetic container] in reduced pressure and claim 1 which carries out a temperature up and promotes evaporation of said metal ingot or said rust-proofing metal component from powder thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The manufacture approach of a magnetic material according to claim 4 of heating the inside of said hermetic container more than the ingot of said rust-proofing metal, or the powdered melting point.

[Claim 6] The manufacture approach of a magnetic material given in claim 1 for which Zn is used as said rust-proofing metal thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] The manufacture approach of the magnetic material according to claim 6 which carries out the temperature up of the temperature in said hermetic container to 300-500 degrees C.

[Claim 8] The manufacture approach of a magnetic material given in claim 1 which uses the organometallic compound of said rust-proofing metal component as said rust-proofing metal source of supply thru/or any 1 term of 3.

[Claim 9] The manufacture approach of the magnetic material according to claim 8 which decomposes and returns said organometallic compound and supplies the rust-proofing metal to generate to the particle front face of said magnetic material powder by carrying out a temperature up where said magnetic material powder is distributed in the organic solvent which contained said organometallic compound in said hermetic container.

[Claim 10] Said rust-proofing metal component contained in said organometallic compound is the manufacture approach of the magnetic material according to claim 8 or 9 which is what makes a subject one sort of aluminum, In, and Zn, or two sorts or more.

[Claim 11] For said organometallic compound, the carbon atomic number m which the organic chain C_mH_n combines with the rust-proofing metal atom M which consists of one sort of aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn or two sorts or more, and is contained in the organic chain C_mH_n is the manufacture approach of a magnetic material according to claim 10 that one or more things are used.

[Claim 12] The manufacture approach of a magnetic material given in claim 1 which carries out a temperature up to the second hot temperature, and heat-treats succeeding rather than said first temperature after forming said rust-proofing layer by carrying out a temperature up to the first temperature into said hermetic container thru/or any 1 term of 11.

[Claim 13] Said magnetic material powder is the manufacture approach of a magnetic

material given in claim 1 thru/or any 1 term of 12 which consists of the alloy or intermetallic compound containing rare earth.

[Claim 14] Said magnetic material powder is the manufacture approach of the magnetic material according to claim 13 which is what makes a subject a Sm-Fe-N system intermetallic compound or a Nd-Fe-TM(transition metals)-N system intermetallic compound.

[Claim 15] Said magnetic material powder is the manufacture approach of the magnetic material according to claim 13 which is what makes a subject a Nd-Fe-B system intermetallic compound.

[Claim 16] said magnetic material powder which makes a subject said Nd-Fe-B system intermetallic compound -- HDDR -- the manufacture approach of a magnetic material according to claim 15 that what was manufactured by law is used.

[Claim 17] The manufacture approach of a magnetic material given in claim 1 which carries out resin bond of said magnetic material powder with a rust-proofing layer, and is used as a bond magnet thru/or any 1 term of 16.

[Claim 18] Magnetic material powder with a rust-proofing layer characterized by forming the rust-proofing layer which makes said rust-proofing metal component a subject in the field in alignment with said ***** in the interior of the particle surface section and the particle of the magnetic material powder which consists of a magnetic alloy or a magnetic intermetallic compound, and has the grain boundary in a particle.

[Claim 19] Magnetic material powder with a rust-proofing layer according to claim 18 with which it comes [more] it to carry out the amount of said rust-proofing layer formed along said grain boundary in the particle surface section than the interior of a particle.

[Claim 20] Magnetic material powder with a rust-proofing layer according to claim 18 or 19 which said rust-proofing layer is formed and becomes in the surface section of said magnetic material powder particle so that thickness may be set to 5nm - 50 micrometers.

[Claim 21] Magnetic material powder with a rust-proofing layer given in claim 18 which is the range whose depth of penetration from a particle front face of said rust-proofing layer formed along said grain boundary is 1 micrometer - 10 micrometers thru/or any 1 term of 20.

[Claim 22] Magnetic material powder with a rust-proofing layer given in claim 18 whose thickness of said rust-proofing layer formed along said grain boundary is 1-100nm thru/or any 1 term of 21.

[Claim 23] Said rust-proofing metal component is magnetic material powder with a rust-proofing layer given in claim 18 which is what makes a subject one sort of aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Ti, and Zn, or two sorts or more thru/or any 1 term of 22.

[Claim 24] Said magnetic material powder is magnetic material powder with a rust-proofing layer given in claim 18 which is what makes a subject a Sm-Fe-N system intermetallic compound or a Nd-Fe-TM(transition metals)-N system intermetallic compound thru/or any 1 term of 23.

[Claim 25] Said magnetic material powder is magnetic material powder with a rust-proofing layer given in claim 18 which is what makes a subject a Nd-Fe-B system intermetallic compound thru/or any 1 term of 23.

[Claim 26] The bond magnet characterized by carrying out resin bond of the magnetic material powder with a rust-proofing layer of a publication to claim 18 thru/or any 1 term of 25.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105503

(P2002-105503A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F	E 4 K 0 1 8
	1/00		Y 5 E 0 4 0
C 2 2 C	33/02	C 2 2 C	J
H 0 1 F	1/06	H 0 1 F	A

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222314(P2001-222314)

(22) 出願日 平成13年7月23日 (2001.7.23)

(31) 優先権主張番号 特願2000-221689(P2000-221689)

(32) 優先日 平成12年7月24日 (2000.7.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391054626
足立 吟也
兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345-9

(71) 出願人 300011416
町田 憲一
大阪府箕面市栗生間谷西1丁目4番地 グ
リーンヒル東箕面5棟401号室

(72) 発明者 足立 吟也
兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻
1345番9号

(74) 代理人 100093751
弁理士 菅原 正倫

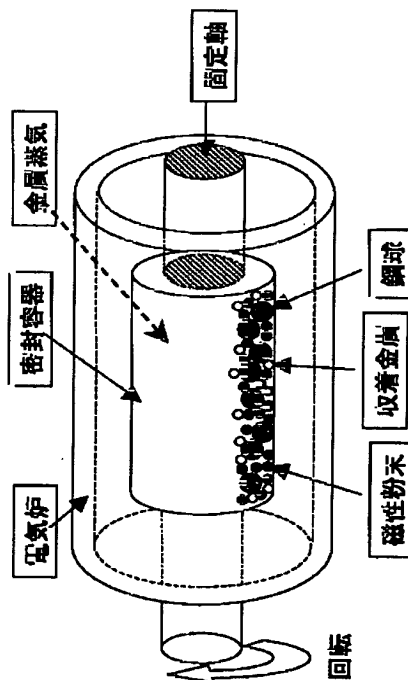
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料の製造方法、防錆層付き磁性材料粉末及びそれを用いたボンド磁石

(57) 【要約】

【課題】 磁性材料の表面に微量の金属を防錆被膜として均一に形成させることで、良好な耐食性が付与できることに加え、磁性材料の表面近傍の成分と供給された活性の高い金属との相互拡散及び反応により、磁性材料の防錆機能と磁気特性を従来の技術に比べ格段に向上せしめる方法を提供する。

【解決手段】 磁性合金又は磁性金属間化合物からなり、粉末粒子内に磁性材料相の結晶粒界を有する磁性材料粉末と、該磁性材料粉末に対する防錆作用を有した金属成分（以下、防錆金属成分という）の供給源（以下、防錆金属供給源という）とを混合状態で密封容器内に入れる。その状態で密封容器内を非酸化性雰囲気中に維持しつつ昇温して、金属供給源から防錆金属成分を磁性材料粉末の粒子表面に供給することにより、粒子表面に防錆金属成分を主体とする防錆層が形成するとともに、粉末粒子内部の結晶粒界に沿う領域にも、防錆金属成分を主体とする防錆層を形成して、防錆層付き磁性材料粉末を得る。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性合金又は磁性金属間化合物からなり、粉末粒子内に磁性材料相の結晶粒界を有する磁性材料粉末と、該磁性材料粉末に対する防錆作用を有した金属成分（以下、防錆金属成分という）の供給源（以下、防錆金属供給源という）とを混合状態で密封容器内に入れ、

その状態で前記密封容器内を非酸化性雰囲気中に維持しつつ昇温して、前記金属供給源から前記防錆金属成分を前記磁性材料粉末の粒子表面に供給することにより、粒子表面に前記防錆金属成分を主体とする防錆層を形成するとともに、粉末粒子内部の前記結晶粒界に沿う領域にも、前記防錆金属成分を主体とする防錆層を形成して、防錆層付き磁性材料粉末を得ることを特徴とする磁性材料の製造方法。

【請求項2】 粒子表面から一定深さまでの粒子表層部に前記防錆金属成分を浸透させることにより、前記粒子表層部に存在する結晶粒界に沿って前記防錆層を形成する請求項1記載の磁性材料の製造方法。

【請求項3】 前記防錆金属成分は金属蒸気の形で前記磁性材料粉末の粒子表面に供給される請求項1又は2に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項4】 前記防錆金属供給源を、前記防錆金属成分を含有した金属インゴット又は粉末とし、前記密封容器内を減圧ならびに昇温して、前記金属インゴット又は粉末からの前記防錆金属成分の気化を促進する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項5】 前記密封容器内を、前記防錆金属のインゴット又は粉末の融点以上に加熱する請求項4記載の磁性材料の製造方法。

【請求項6】 前記防錆金属としてZnが使用される請求項1ないし5のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項7】 前記密封容器内の温度を300～500℃に昇温する請求項6記載の磁性材料の製造方法。

【請求項8】 前記防錆金属供給源として、前記防錆金属成分の有機金属化合物を使用する請求項1ないし3のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項9】 前記密封容器内において、前記有機金属化合物を含有した有機溶媒中に前記磁性材料粉末を分散させた状態で昇温することにより前記有機金属化合物を分解・還元し、生成する防錆金属を前記磁性材料粉末の粒子表面に供給する請求項8記載の磁性材料の製造方法。

【請求項10】 前記有機金属化合物に含有される前記防錆金属成分は、Al、In及びZnの1種又は2種以上を主体とするものである請求項8又は9に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項11】 前記有機金属化合物は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnの1種又は2種

以上からなる防錆金属原子Mに有機鎖C_mH_nが結合したものであり、その有機鎖C_mH_nに含まれる炭素原子数mが1以上のものが使用される請求項10記載の磁性材料の製造方法。

【請求項12】 前記密封容器内において、第一温度に昇温することにより前記防錆層を形成した後、前記第一温度よりも高温の第二温度に昇温して引き続き熱処理を行なう請求項1ないし11のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項13】 前記磁性材料粉末は、希土類を含有する合金又は金属間化合物からなる請求項1ないし12のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項14】 前記磁性材料粉末は、Sm-Fe-N系金属間化合物又はNd-Fe-TM（遷移金属）-N系金属間化合物を主体とするものである請求項13記載の磁性材料の製造方法。

【請求項15】 前記磁性材料粉末は、Nd-Fe-B系金属間化合物を主体とするものである請求項13記載の磁性材料の製造方法。

【請求項16】 前記Nd-Fe-B系金属間化合物を主体とする前記磁性材料粉末は、HDDR法により製造されたものが使用される請求項15記載の磁性材料の製造方法。

【請求項17】 前記防錆層付き磁性材料粉末を樹脂結合してボンド磁石とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の磁性材料の製造方法。

【請求項18】 磁性合金又は磁性金属間化合物からなり、粒子内に結晶粒界を有する磁性材料粉末の、粒子表層部と粒子内部における前記結晶粒界及に沿う領域とに、前記防錆金属成分を主体とする防錆層が形成されたことを特徴とする防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項19】 前記結晶粒界に沿って形成される前記防錆層の量が、粒子表層部において粒子内部よりも多くされてなる請求項18記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項20】 前記磁性材料粉末粒子の表層部において、厚さが5nm～50μmとなるように前記防錆層が形成されてなる請求項18又は19に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項21】 前記結晶粒界に沿って形成される前記防錆層の、粒子表面からの浸透深さが1μm～10μmの範囲である請求項18ないし20のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項22】 前記結晶粒界に沿って形成される前記防錆層の厚さが1～100nmである請求項18ないし21のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項23】 前記防錆金属成分は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnの1種又は2種以上を主体とするものである請求項18ないし22のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項24】 前記磁性材料粉末は、Sm-Fe-N

系金属間化合物又はNd-Fe-TM（遷移金属）-N系金属間化合物を主体とするものである請求項18ないし23のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項25】 前記磁性材料粉末は、Nd-Fe-B系金属間化合物を主体とするものである請求項18ないし23のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末。

【請求項26】 請求項18ないし25のいずれか1項に記載の防錆層付き磁性材料粉末を樹脂結合したことを特徴とするボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性材料の製造方法、防錆層付き磁性材料粉末及びそれを用いたボンド磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、Nd-Fe-B系磁石材料あるいはSm-Fe-N系磁石材料など、Feを主成分とする高性能希土類永久磁石材料（以下、Fe系希土類磁石材料といい、それによって構成された永久磁石部材をFe系希土類磁石という）が開発されており、特にNd-Fe-B系磁石材料は優れた磁気特性を有することから、各種電気機器や自動車用のモータ、あるいはコンピュータ用のボイスコイルモータ等に広く使用されている。Nd-Fe-B系磁石材料は、その製法により、焼結磁石、熱間加工磁石及びボンド磁石（樹脂結合磁石）の3種類に大別される。このうちボンド磁石は、所定量の合金成分を配合・溶解後、溶湯を単ロール法等により急冷凝固させて得られる急冷薄帯を粉砕して原料磁石粉末を作り、その粉末をエポキシ樹脂、あるいはナイロン樹脂等の樹脂バインダとともに成形して所望の形状の磁石とするものである。上記磁石粉末は、主要な硬磁性相であるNd₂Fe₁₄B型正方晶金属間化合物相（以下2-14-1相という）が単磁区粒子径以下となった微細結晶粒組織を有し、粉末の状態で高い保磁力を示す。このようなボンド磁石は、焼結磁石及び圧延磁石と異なり成形後の加工がほとんど不要で寸法精度が高く形状自由度に優れ、しかも生産性が高いことから、特に小型モータ用のリング磁石などに大量に使用されている。一方、Sm-Fe-N系磁石材料は、磁性の主役を担うSm-Fe-N系化合物相が高温で分解しやすいため、もっぱらボンド磁石としての用途が模索されている状況である。

【0003】例えば、上記のようなFe系希土類磁石材料はFeを主成分としている上、化学的に活性な希土類元素を比較的多く含んでいることから、使用環境によっては、具体的には湿度や温度の上がりやすい環境下では腐食が問題となる場合がある。一般にFe系希土類磁石材料は、安定した磁気特性を確保するために、磁性相を形成する金属間化合物（例えば前記の2-14-1相で

ある）の化学量論比よりも過剰な希土類成分を含有するように組成調整されることが多く、その過剰な希土類成分が希土類リッチ相となって磁性相とともに多相構造を形成する形となる。このような場合、異相間の局部電池反応も関係して腐食はより進行しやすい状況にあるといえる。このような腐食が進行すれば、該Fe系希土類磁石を励磁媒体とするモータ等の電子機器自体の性能劣化につながるばかりでなく、腐食反応物の飛散により周辺回路等にも悪影響を及ぼすことがある。

【0004】また、上記のような腐食が発生しやすい状況は原料粉末段階にても事情は変わらず、例えば粉末が長時間大気（特に高温のもの）にさらされたりすると、粉末の酸化劣化等により保磁力や最大エネルギー積などの磁気特性低下は避けがたくなる。

【0005】そこで、上記のような合金及び金属間化合物系磁性材料に対する防錆処理においては、しかるべき防錆処理が必要となる。従来、その具体的な方法として、蒸着法及び電解メッキ法が用いられてきた。しかし、前者の手法では磁性材料表面に対して被膜の形成が蒸発源方向からのみ進行するため立体形状をもつ磁性材料、特に粒径の小さい磁性材料粉末の表面を均一に限なく被覆することは非常に困難である。また、積層した被覆金属が粉末間の凝集を引き起こすことが考えられ、多量の磁性粉末に対して被覆処理を行なうことは難しい。他方、後者では、被膜形成に使用する電解液により、磁性材料、とりわけ原料粉末が重大な損傷を受けると共に、電気伝導率の低い磁性粉末の表面酸化物質層に均一な被膜を形成させるためには前処理として導電率の高いCu等で予備被覆する多段階処理が必要となること等の問題があった。

【0006】さらに、合金及び金属間化合物磁性粉末、特に希土類-Fe系磁性材料では、雰囲気中に存在する酸素源と希土類金属成分との反応性が高く、これに伴う磁気特性の低下が重要な問題となることから、被覆技術としては磁性材料粉末表面を完全に被覆できることが必要となる。このためには、前者の手法では完全な皮膜を形成するには多量の金属（通常非磁性の金属を用いる）を析出させなければならない、この非磁性金属により希釈効果が生じ磁化の低下を招く。他方、後者では、均一な被膜は形成できる反面メッキ時に生じた磁性材料表面の酸化被膜中の酸素がボンド磁石作製時の熱処理工程で磁性粉末内部に拡散・浸透し、これにより酸化が進行し更に磁気特性は低下する。

【0007】加えて、合金及び金属間化合物磁性粉末がSm-Fe-N系である場合、被膜として形成される金属が熱処理により磁性粉末表面を改質し、磁気特性、特に保磁力H_{cj}を向上させることが知られている。この熱処理では、被覆金属と磁性材料の構成成分との相互拡散及び反応を効率よく進行させるために高温（～600℃）で加熱する（例えば、特開平05-234729に

開示されている)か、もしくは、低温(380~400℃)で長時間(30時間以上)する必要がある(K. Makita, S. Hirose, J. Alloys Compd., 260 (1997) 236-241参照)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】合金及び金属間化合物系磁性材料に対して行われている現行の蒸着法及び電解メッキ法による表面被覆では、微細に粉碎され、化学的に不安定な当該磁性材料微粉末に対して、前者では金属が蒸着源からの方向に沿ってのみ析出し成膜が起こり被膜に斑が生じる。また、ドライプロセスであることから粉末間で凝集が起こりやすいため、防錆能力の劣る表面又は被膜が形成されていない表面が部分的に残存し、その結果この領域から酸化が進行し磁気特性の劣化を依然として招くことになる。さらに、酸素が磁性材料内部へ拡散する経路となり易いクラック、粒界などの内表面に対しても保護膜を形成することは蒸着法では困難であった。

【0009】また、電解メッキ法では使用する電解液が活性な磁性材料自体に酸化等の損傷を与えるため、防錆処理に伴い磁気特性が大幅に低下し、更に磁性粉末表面に形成される導電率の低い酸化層が電界メッキを阻害し、均一な被膜を作製するためには前処理が必要であるという欠点があった。

【0010】従って、合金及び金属間化合物系磁性材料に関して、保存並びに使用する雰囲気中に依存せず、長期間高い磁気特性を維持できる優れた耐食性を有する磁性材料を作製するためには、磁性材料それ自身に損傷を与えることなく表面への均一な防錆被膜の新しい形成技術の確立が必要となる。

【0011】従来の蒸着法による成膜技術では、合金及び金属間化合物系磁性材料の個々の表面を均一に被覆しにくいことから、必要以上に多量の金属で被覆することで所望の耐食性を達成してきた。そして、これに伴い多量に被覆した金属(多くの場合非磁性のものが使用される)により希釈効果が生じ磁性材料の磁気特性に低下を招くという欠点を有している。従って、このような磁気特性の低下を避けるため、磁性材料の表面上に形成させる防錆被膜をより均一なものとし、可能な限り被膜金属として用いる金属の量を少なくすることが望ましい。

【0012】一方、合金及び金属間化合物系磁性材料の表面に金属を被覆した後、不活性ガス雰囲気下又は真空中で加熱によりその金属を磁性材料の表面近傍で構成成分との相互拡散を促すことで、金属被膜と磁性材料表面との密着性を高め耐食性を向上させると共に、磁性材料の更なる耐環境性並びに磁気特性を向上させることが可能な場合がある。しかしながら、この加熱処理は被膜として用いた金属の融点以上の高温(〜600℃)で行われてきたため、特に磁性材料の微粉末では酸化の進行により却って本来の磁気特性の低下が避けられなかった。

これは加熱処理により被膜を形成する工程で生じる酸化層が磁性粉末の表面近傍に存在する磁性相を改質することによって生じると考えられる。従って、このような熱処理後において磁性材料本来の高い磁気特性を維持あるいは向上させるためには、金属被覆時に磁性材料に対して酸化などの劣化を起こさせないようにすることと、加熱処理温度が低温でも効果的に耐食性並びに磁気特性の向上に作用せしめる手法の確立が必要である。

【0013】本発明の課題は、各種モータ、アクチュエータ等の磁気回路に用いられている永久磁石の材料であり、希土類系に代表される合金及び金属間化合物系磁性材料に関し、磁気特性の永続的低下の主たる原因となる保存並びに使用雰囲気中に存在する酸素、水等から被る酸化による磁気特性の低下を、密着性が強く均一な防錆被膜を効率よく磁性粉末表面に形成させることで効果的に抑制し、これにより当該磁性材料の磁気特性の安定性を確保できる磁性材料の製造方法と、それにより得られる防錆層付き磁性材料粉末、さらにはそれを用いたボンド磁石を提供することにある。より詳しくは、合金及び金属間化合物系磁性材料表面に反応活性の高い金属を被覆金属として供給することで、これと磁性材料の構成成分との反応親和性を利用し粉末表面に金属を隈なく析出させ、均一な防錆被膜の形成を促すことで耐酸化性を付与し、さらに供給された金属を磁性材料の表面近傍の構成成分と相互拡散及び反応させることで密着性の強い防錆被膜を形成させると同時に、磁性材料の耐環境性と磁気特性を更に向上せしめる技術、及び得られた表面被覆磁性粉末を原料とするボンド磁石の安定性、耐久性の向上に寄与する技術を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明の磁性材料の製造方法は、磁性合金又は磁性金属間化合物からなり、粉末粒子内に磁性材料相の結晶粒界を有する磁性材料粉末と、該磁性材料粉末に対する防錆作用を有した金属成分(以下、防錆金属成分という)の供給源(以下、防錆金属供給源という)とを混合状態で密封容器内に入れ、その状態で密封容器内を非酸化性雰囲気中に維持しつつ昇温して、金属供給源から防錆金属成分を磁性材料粉末の粒子表面に供給することにより、粒子表面に防錆金属成分を主体とする防錆層が形成するとともに、粉末粒子内部の結晶粒界に沿う領域にも、防錆金属成分を主体とする防錆層を形成して、防錆層付き磁性材料粉末を得ることを特徴とする。なお、本明細書において、「磁性材料粉末に対する防錆作用を有した金属成分」とは、金属状態にて磁性材料粉末粒子を被覆したとき、その磁性材料粉末粒子を酸化腐食から保護する作用を有するものであれば、どのようなものを用いてもよい。例えば、自身の表面に不働態被膜を形成して耐酸化性を示す金属、及び犠牲腐食効果により結果的に磁性材料粉末粒子を構成する合金又は金

属間化合物を保護する効果を有した金属、さらには、前記合金又は金属間化合物よりも腐食電位が高い金属（この場合、合金又は金属間化合物の表面ができるだけ緻密に覆われていることが望ましい）などを例示できる。なお、本発明において「主成分」あるいは「主体とする」とは、対象物質中にて着目している成分が最も重量含有率の高い成分であることを意味する。

【0015】また、本発明の防錆層付き磁性材料粉末は、磁性合金又は磁性金属間化合物からなり、粒子内に結晶粒界を有する磁性材料粉末の、粒子表層部と粒子内部における前記結晶粒界及に沿う領域とに、前記防錆金属成分を主体とする防錆層が形成されたことを特徴とする。

【0016】さらに、本発明のボンド磁石は、上記防錆層付き磁性材料粉末を樹脂結合したことを特徴とする。

【0017】合金及び金属間化合物系磁性材料への防錆処理工程において、磁性材料表面に斑なく均一な被膜を形成させるには、立体形状を有する磁性材料の表面に対して3次的に均等に防錆金属供給源を供給し、さらに被覆金属量を必要な限り少量で防錆被膜を形成することが必要となる。このように磁性粉末表面を均一に被覆させることは、被膜金属を気体状態とし積み重なった磁性粉末の隙間に進入させ、磁性材料との反応親和性により表面に吸着させ析出させる、あるいは磁性粉末を、防錆金属供給源を含有する分散媒中に分散させ、この分散状態で供給源から活性な金属を生成し磁性材料との反応親和性により粉末表面に析出させることにより可能となる。そのため、本発明では、当該磁性材料表面に均一に防錆金属供給源を供給するために被覆に用いる金属源と磁性材料粉末とを混合し、密封容器中で加熱することで、発生する活性の高い金属成分（例えば金属蒸気あるいは有機金属化合物）と磁性材料の構成成分との反応親和性を利用して表面に析出させることで、磁性材料表面を隈なく均一に被覆することに加え、磁性材料表面の被覆金属量を低減することができ、これにより希釈効果が抑制され高磁化の磁性材料を作製することが可能となる。さらに、酸素源を含まない条件下で被覆を行なうため、磁性材料の酸化による劣化を抑制することができ、優れた磁気特性と耐環境性を両立させた合金及び金属間化合物系の磁性粉末を作製することができる。

【0018】さらに、上記製法により実現可能な本発明の防錆層付き磁性材料粉末は、粉末粒子内部の結晶粒界に沿う領域にも、防錆金属成分を主体とする防錆層（以下、粒界防錆層という）が形成されるから、酸化劣化の成分拡散経路となる結晶粒界領域が強固に保護され、磁性材料の酸化による特性劣化を図る上で一層有利となる。特に、後述するNd-Fe-B系あるいはSm-Fe-N系金属間化合物を用いたニュークリエーション型の硬磁性材料の場合は、上記のような粒界防錆層の形成が、硬磁性材料の保磁力向上に有効に寄与する。

【0019】この場合、粒子表面から一定深さまでの粒子表層部に防錆金属成分を浸透させることにより、酸化進行が進みやすい粒子表層部に存在する結晶粒界に沿って防錆層を形成することが、高い磁気特性を維持しつつ防錆性の向上を図る観点において望ましい。このようにして得られる防錆層付き磁性材料粉末は、結晶粒界に沿って形成される防錆層の量が、粒子表層部において粒子内部よりも多くされてなるものとなる。結晶粒界に沿って形成される防錆層の、粒子表面からの浸透深さは、例えば1 μ m～10 μ mの範囲に調整されていることが望ましい。浸透深さが1 μ m以下では、防錆性の付与効果が不十分となる場合があり、10 μ mを超えると磁気特性等に及ぼす悪影響が避けがたくなる。防錆金属成分の浸透は、例えば結晶粒界に沿った成分拡散や、あるいは結晶粒界に沿って形成されたクラック内空間への金属蒸気の供給・析出によりなされる。

【0020】磁性材料粉末粒子の表層部においては、厚さが5nm～50 μ mとなるように防錆層が形成されてなることが望ましい。粒子の表層部の防錆層厚さが5nm以下では防錆性が不十分となり、50 μ mを超えると硬磁性相比率の減少により残留磁束密度を十分に確保できなくなる。また、結晶粒界に沿って形成される防錆層の厚さは、同様の理由により1～100nmであることが望ましい。

【0021】合金及び金属間化合物系磁性材料の表面を均一に被覆する際、磁性材料を加熱する温度を制御することで、磁性材料表面では被膜を形成すると同時に、磁性材料の表面近傍で供給される金属と構成成分との相互拡散及び反応がスムーズに起こる。この相互拡散及び反応は、供給される金属が原子状、分子状又はクラスター状態であるため活性が高く、これにより従来の手法より低温の熱処理でも効果的に耐環境性並びに磁気特性の改善がなされる。

【0022】合金及び金属間化合物系磁性材料は、樹脂と混合し成形・磁石化されることでボンド磁石へと応用される。このボンド磁石、特に高性能磁石として重要視されている圧縮成型のボンド磁石に関しては、ボンド磁石の成形過程も考慮すると原料となる磁性材料粉末に対して耐酸化処理を施すことにより効果的に酸化劣化が抑制されるため、本発明において磁性材料粉末表面上に均一な防錆被膜を形成させることで磁石成形工程並びに磁石の使用雰囲気から被る酸化劣化を抑制することが可能となり、磁石の高性能化、並びに磁石性能の耐久性を改善がなされる。

【0023】具体的には、合金及び金属間化合物系磁性材料に対する防錆処理として、磁性材料と防錆被膜の防錆金属供給源となる物質とを混合状態で耐熱密封容器内に封入後、酸素又は水等の酸素源を数十ppm以上含まない雰囲気下で均一に加熱することにより原子状又はクラスター状の金属を生成させ、これを目的とする磁性材

料粉末表面に供給し、磁性材料又はこれを構成する成分と当該金属との反応親和性を利用して磁性材料表面に当該金属を均一に析出させ、かつ、引き続き粉末内部の粒界面を経由して浸透させることで、金属、合金あるいは金属間化合物から構成される防錆被膜を形成せしめること（以下、収着法とも称する）ができる。これにより、高い磁気特性並びに耐環境性を有する合金及び金属間化合物系磁性材料が実現可能である。

【0024】防錆金属成分は金属蒸気の形で磁性材料粉末の粒子表面に供給することができる。金属蒸気の粉末粒子表面への析出、及び粒界を介した拡散により前記した防錆層を均一に形成することができる。この場合、具体的には、防錆金属供給源を、防錆金属成分を含有した金属インゴット又は粉末とし、密封容器内を減圧並びに昇温して、金属インゴット又は粉末からの防錆金属成分の気化を促進するようにすることが、均一な防錆層を簡単に形成できるので好適である。金属蒸気を効率よく発生させるためには、密封容器内を、防錆金属のインゴット又は粉末の融点以上、望ましくは沸点以上に加熱することが望ましい。

【0025】防錆金属成分としては、例えばAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnを使用することができる。これらの防錆金属成分は、特に金属状態のFeを主成分とする磁性材料粉末に対して防錆効果の点で優れており、特にZnは防錆効果が大きい上、防錆層の形成温度を比較的低温化できるので、コスト上のメリットも大きい。Znを使用する場合は、密封容器内の温度を300～500℃に昇温することが望ましい。温度が300℃未満ではZn蒸気の発生が不十分となる場合があり、500℃を超えると、温度上昇による磁性材料粉末へのZnの収着促進効果の向上が、それ以上は見込めなくなるのでエネルギー的な無駄が大きくなる。また、Sm-Fe-N系磁性材料のように、温度が高くなりすぎると、磁性相バルク中へのZn金属の拡散等により残留磁化等の磁気特性の低下を招く場合もある。この場合、防錆層をなす防錆金属成分は、当然にAl、In及びZnの1種又は2種以上を主体とするものとなる。

【0026】例えば、防錆金属供給源を金属インゴット又は金属粉末とし、これと目的とする磁性粉末とを耐熱密封容器内に混合状態で封入した後、減圧下で当該金属が気化するのに十分な温度で均一に加熱することで原子状又はクラスター状の金属蒸気として磁性粉末表面に供給することができる。そして、磁性材料と当該金属との反応親和性を利用して磁性材料粉末表面並びに粒界面に、均一な金属、合金又は金属間化合物から構成される防錆被膜を形成せしめることが可能となる。この場合、防錆被膜源となる金属として低沸点金属であるZnを用い、これと目的とする磁性粉末との混合物をガラス又は金属製容器内に真空封入後、300℃から500℃で数

分から数時間、均一に加熱処理することで、原子状又はクラスター状のZn金属蒸気を磁性粉末表面並びに粒界面に供給することができる。その結果、Zn又はZnと磁性粉末との合金もしくは金属間化合物から構成される厚さ5nmから50μmまでの被膜を形成せしめることが可能となる。

【0027】他方、防錆金属供給源として、防錆金属成分の有機金属化合物を使用することも可能である。この方法によると、気相あるいは液相（あるいは両者が均一に混合・共存した臨界相）からの有機金属化合物の分解により、磁性粉末に均一な防錆層を形成することが可能となる。具体的には、密封容器内において、有機金属化合物を含有した有機溶媒中に磁性材料粉末を分散させた状態で昇温することにより有機金属化合物を分解・還元し、生成する防錆金属を磁性材料粉末の粒子表面に供給することで、前記防錆層の形成を行なうことができる。

【0028】有機金属化合物に含有される防錆金属成分としては、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnの1種又は2種以上を主体とするものを使用できる。いずれも比較的低温で分解可能であり、防錆性に優れた防錆層を均一に形成できる利点がある。この場合、有機金属化合物は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnの1種又は2種以上からなる防錆金属原子Mに有機鎖CmHnが結合したものであり、その有機鎖CmHnに含まれる炭素原子数mが1以上（望ましくは3以上）のものを使用することが、分解温度の低温化を効果的に図ることができ、防錆層の製造コスト低減に寄与する。この場合、防錆層をなす防錆金属成分は、当然にAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnの1種又は2種以上を主体とするものとなる。

【0029】例えば、磁性粉末表面に被膜を形成する防錆金属供給源として低沸点の有機金属化合物（MR_x；M=金属元素、R=CmHn）を用い、ステンレス製オートクレーブ等の密封容器中で当該有機金属化合物を含有する有機溶媒中に磁性粉末を分散させ熱処理を施すことができる。そして、有機金属化合物を分解・還元し、生成する金属を磁性粉末表面並びに粒界面に収着させることにより、金属、合金又は金属間化合物より構成される防錆層を形成することができる。その結果、高い磁気特性並びに耐環境性を有する合金及び金属間化合物系磁性材料を作製することができる。

【0030】磁性粉末表面を被覆する金属の供給源を有機金属化合物とする場合、そのなかでも比較的低分解温度の低いM=Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnを含有する有機金属化合物を用いれば、150℃から500℃で数分から数時間、加熱することで磁性粉末表面並びに粒界面に金属、合金又は金属間化合物より構成される防錆被膜を形成することができる。特に、磁性粉末表面を被覆する金属の前駆体としてAl、

Ga、In、Si、Ge、Sn、Ti及びZnを含有していることに加え、有機鎖を有し($m \geq 1$; 望ましくは $m \geq 3$)熱分解がより低温で促進される有機金属化合物を用いることが有効である。このようにすると、50℃から500℃で数分から数時間、加熱することで、より高い耐環境性を付与せしめた、高い磁気特性を示す合金及び金属間化合物磁性材料を作製することができる。

【0031】金属インゴットないし粉末を用いる場合も、あるいは有機金属化合物を用いる場合でも、密封容器内において、第一温度に昇温することにより防錆層を形成した後、第一温度よりも高温の第二温度に昇温して引き続き熱処理を行なうことが、欠陥の少ない均一な防錆層を形成する観点において有利である。第一温度と第二温度は、それぞれ一定の温度範囲内にて連続的あるいは段階的に変化する形で設定されていてもよい。

【0032】例えば、合金及び金属間化合物系磁性材料粉末表面並びに粒界面に金属を供給し被膜を形成させた後、そのまま耐熱密封容器内の温度を上昇させ、成膜温度より高温で熱処理を行なう2段階もしくはそれ以上の複数の段階で処理を施すことができる。これにより、表面に析出した金属を磁性材料の表面近傍並びに粒界面で更に拡散及び反応を促進させることができ、ひいては磁気特性並びに耐環境性をより向上せしめることが可能となる。

【0033】磁性材料粉としては、前述の通り、Sm-Fe-N系金属間化合物又はNd-Fe-TM(遷移金属)-N系金属間化合物を主体とするものを使用することができる。

【0034】また、磁性材料粉末は、Nd-Fe-B系金属間化合物を主体とするものを採用することもできる。Nd-Fe-B系金属間化合物を主体とするボンド磁石用の磁石粉末(磁性材料粉末)は、以下のような急冷薄帯を粉砕することにより得られる。この急冷薄帯は、所定量の合金成分を含む溶湯を急冷して得られるもので、その平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、一般組成式を $R_x \text{Fe}_{100-x-y} \text{B}_y$ で表すことができる。ここで、RはNdを主成分(少なくとも全希土類中に原子含有率が50%以上)とし、その一部がDyないしPrの少なくとも一方によって置換可能な希土類成分であり、 $9 \leq x \leq 15$ 、 $4 \leq y \leq 10$ である。なお、目的に応じて、 $R_x \text{Fe}_{100-x-y-v} \text{B}_y \text{M}_v$ の形で、Feのさらに一部を別の金属元素(例えば、Coなど:複数種類でもよい)Mにて置換することも可能である。その置換量vは磁気特性の大幅な低下をきたさない範囲にて、例えば $0.1 \leq v < 50$ 程度の範囲にて適宜設定される。

【0035】上記急冷薄帯は、溶湯からの急冷により、飽和磁束密度及び結晶磁気異方性がいずれも大きい $R_2 \text{Fe}_{14} \text{B}$ 型正方晶金属間化合物相(以下2-14-1相という)が平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細結晶粒となった

組織を生じ、急冷直後の状態で高い保磁力と残留磁束密度を示すので、これを所定の粒子径の粉末に粉砕すればそのまま高性能のボンド磁石用粉末として使用できる。なお、上記平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超えると、薄帯の保磁力ないし減磁曲線の角形性が損なわれて十分な磁石性能が得られなくなるので、その平均粒径は上記範囲のものとされ、望ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下とされる。

【0036】また、前記したFeの置換元素Mとしては、 $v < 30$ の範囲にてCoにより置換することができる。上記組成範囲内でCoを含有させることにより、2-14-1相のキュリー温度が上昇するとともに残留磁束密度の温度係数が改善され、自動車用モータのような高温の使用環境においても、安定かつ優れた磁気特性が確保されるボンド磁石用急冷薄帯を得ることができる。また、Coの添加により急冷薄帯の化学的安定性が向上し、高温多湿の環境下でも、その薄帯を用いたボンド磁石が腐食されたり磁気特性が低下したりすることが抑制される。しかしながら、その含有量が30原子%を超えると2-14-1相の飽和磁束密度が低下し、最大エネルギー積の低下につながるの好ましくない。なお、Coの含有量は、望ましくは2.5~20原子%、さらに望ましくは5~10原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0037】次に、上記以外の成分であるが、希土類成分Rは急冷薄帯の優れた磁気特性を担う2-14-1相の主要構成成分であって、Ndを主体とし、合計の含有量が9~15原子%の範囲に設定される(すなわち $9 \leq x \leq 15$)。希土類成分Rの含有量が9原子%未満になると、軟磁性相である $\alpha\text{-Fe}$ 相の比率が増大し、保磁力の低下を招く。一方、15原子%を超えると希土類成分を主体とする非磁性相の比率が増大し、飽和磁束密度の低下を招く。これらはいずれも最大エネルギー積の低下につながるの、希土類成分Rの含有量は上記範囲のものとされ、望ましくは10~13原子%、さらに望ましくは11~12原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0038】また、Ndを主体とする希土類成分Rの一部をDy又はPrで置換することができる。Dyを添加することにより、2-14-1相の異方性磁界が高められ、急冷薄帯の保磁力を大幅に向上させることができる。これにより、例えばコンピュータのハードディスクドライブや自動車用のモータなど、温度が上昇しやすい環境で磁石が使用される場合、高温での保磁力の低下分が補われるので、厳しい温度環境での使用に耐える磁石を得ることができる。その添加量は、例えば0.1~5原子%の範囲内で適宜選択できる。ただし、添加量が5原子%を超えると2-14-1相の飽和磁束密度が低下し、最大エネルギー積の低下を招くほか、Dyは高価であるため磁石の原料コスト上昇を招くので好ましくない。なお、TbはDyよりもさらに高価であるが、Dy

とほぼ同等あるいはそれ以上の保磁力向上効果を有しているもので、目的によっては使用可能である。

【0039】一方、Prは2-14-1相中のNdを置換した場合に、その飽和磁束密度及び異方性磁界の値をそれほど変化させないため、急冷薄帯のNd成分の相当量、場合によってはその全量をPrで置換することも可能であるが、Prの分離希土はNdのそれよりも高価であり、その分離希土の形で配合は原料コストの上昇を招くため好ましくない。しかしながら、Prは希土類原料の分離精製工程においてNdとともに分離抽出され、NdとPrの非分離希土であるジジムはNd及びPrの分離希土よりも安価であるので、これらをジジム（例えばジジメタル）の形で配合すれば原料コストを低減することができるので好都合である。この場合、最終的に得られる急冷薄帯中のPrの含有量は、使用されるジジム中のPr含有比率により定まることとなる。

【0040】なお、上記した以外の希土類元素は、いずれもエネルギー積の上昇に寄与しないか逆にこれを低下させるものであり、できるだけ含有されないことが望ましいが、上記Nd、Dy、Pr等の希土類成分とともに、例えばその総量が1原子%以下の範囲内で不可避免的に混入するものは含有されていても差しつかえない。

【0041】次に、Bは、希土類成分Rと同様に2-14-1相の必須構成成分であり、その含有量は4~10原子%の範囲内（すなわち $4 \leq y \leq 10$ ）で設定される。Bの含有量が4原子%未満となると、軟磁性のNd₂Fe₁₇型相が生成して保磁力の低下を招き、含有量が10原子%を超えると非磁性のNdFe₄B₄型相が生成して飽和磁束密度が低下する。いずれの場合も、最大エネルギー積を低下させることにつながるため、B含有量は上記範囲のものとされる。Bの含有量は、望ましくは4~8原子%、さらに望ましくは5~7原子%の範囲内で設定するのがよい。

【0042】Feは、2-14-1相の必須構成成分として、その大きな飽和磁化の主要部を担うものである。

【0043】このような急冷薄帯は、その平均粒子径が500μm以下となるように粉砕してボンド磁石用粉末とすることができる。そして、その粉末に後述の通りコーティング被膜を形成し、さらにエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂等の樹脂により結合することにより、ボンド磁石とすることができる。ここで、上記ボンド磁石粉末の平均粒子径が500μm以上であると、ボンド磁石内における磁石粉末及び樹脂の分布が不均一となり、ボンド磁石の表面磁束分布のばらつきを生ずる原因となるので、平均粒子径は上記以下のものとされる。一方、平均粒子径が細くなりすぎると、例えば圧縮成形によりボンド磁石を製造する場合、磁石粉末の流れ性が低下し、その金型へのスムーズな充填が困難になり生産性の低下を引き起こすので、所定の平均粒径以上に設定される。なお、磁石粉末の平均粒子径は、望まし

くは50~400μm、さらに望ましくは100~300μmの範囲内で設定するのがよい。

【0044】以下、ボンド磁石用急冷薄帯、それを用いたボンド磁石粉末及びボンド磁石の製造方法について説明する。まず、所定量の合金成分を配合し、次に不活性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気等、所定の雰囲気中でその合金成分を溶解する。配合される合金成分は、それぞれの成分を単独で配合しても、Nd-Fe合金やフェロボロン等の母合金の形で配合してもいずれでもよい。また、溶解は、例えば高周波誘導溶解、アーク溶解等公知の溶解方法を用いることができる。

【0045】次に、その溶湯を急冷凝固させることにより、薄帯状ないしフレーク状の急冷薄帯が製造される。急冷の雰囲気は例えばアルゴン等の不活性ガス雰囲気が用いられ、急冷の方法としては、単ロール法を始め、双ロール法、スプラットクエンチ法、遠心急冷法、ガスアトマイズ法等、各種方法が適用できる。これらのうち、特に単ロール法は、溶湯の冷却効率が高く、またロール周速による冷却速度の調整が容易で、均質で高性能の急冷薄帯を大量生産するのに好適である。この場合、ロール周速を5~35m/秒、望ましくは10~30m/秒とすることが、微細で均一な結晶粒を有し、磁気特性に優れた急冷薄帯を得る上で望ましい。

【0046】得られた急冷薄帯は、スタンプミル、フェザーミル、ディスクミル等を用いる公知の粉砕方法により、前述の平均粒子径となるように粉砕され、ボンド磁石用粉末とされる。なお、粗粉砕した後にさらに微粉砕する二段階（あるいはそれ以上の多段階）により粉砕を行ってもよい。なお、粉砕後の粉末は、適宜メッシュ等により整粒して粒度調整することが望ましい。

【0047】ここで、上記急冷凝固により得られる急冷薄帯は、その粉砕前又は粉砕後に400~1000℃の温度範囲において熱処理することができる。急冷直後の薄帯は、例えば急冷ロールとの接触部付近等、冷却速度の特に大きくなる部分に非晶質部を生じる場合がある。この非晶質部は軟磁性であり、保磁力、減磁曲線の角型性、エネルギー積の低下等を引き起こす場合がある。そこで、急冷薄帯に対し上記熱処理を行なうことにより、急冷直後に生じていた上記非晶質部を結晶化することができ、エネルギー積の低下等を防止することができる。熱処理温度が400℃より低い場合は、上記非晶質部の結晶化が充分進まず、上述の効果が充分得られない。一方、熱処理温度が1000℃を超えると、結晶粒が成長して粗大化し、保磁力ないしエネルギー積が却って低下する。従って、熱処理温度は上述の範囲内で設定され、望ましくは500~800℃、さらに望ましくは600~700℃の範囲内で設定される。

【0048】以上の方法により得られるボンド磁石用粉末に本発明の方法により前記した防錆層を形成し、その後樹脂成分と混合し、加圧成形又は射出成形すること

よりボンド磁石が製造される。加圧成形による場合は、上記磁石粉末に、エポキシ樹脂等の粉末状の熱硬化性樹脂を所定量、例えば1～5重量%程度混合し、例えばダイ及びパンを有した金型によるプレス成形等により、例えば5～10 t/cm²程度の加圧力で圧縮成形する。成形後、得られた成形体を所定温度、例えば80～180℃程度に加熱することにより樹脂を硬化させ、ボンド磁石を得る。なお、樹脂硬化のための加熱は、上記加圧成形中に行ってもよい。この方法によれば、得られるボンド磁石中の磁石粉末の密度を高くでき、小型モータ用の高性能リング磁石等を製造するのに適している。

【0049】一方、射出成形による場合は、まず、ナイロン樹脂等の熱可塑性樹脂を磁石粉末に対し、圧縮成形の場合よりやや多い量、例えば10～30重量%程度添加し、これを混練して成形用のコンパウンドを作製する。そして、このコンパウンドを加熱軟化させ、所定の成形機を用いて金型のキャビティに射出成形することにより、所望の形状のボンド磁石を得る。この方法により得られるボンド磁石は、磁石粉末密度がやや低いため、性能は圧縮成形によるものに及ばないが、多様で複雑な形状の磁石を容易に製造できる利点があり、モータスピンドル等の付属部品を上記コンパウンドとともに一体成形（インサート成形）することもできる。例えばリング状ボンド磁石は、ラジアル着磁されてモータロータあるいはステータとして利用される。

【0050】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面及び実験データに基づき説明する。

（実施の形態1）本発明の収着法を用いて希土類磁性材料のSm-Fe-N系に対して防錆金属供給源をZn粉末とし、実施した例を以下に示す。ここで用いているのは、防錆金属供給源を金属インゴット又は金属粉末とし、これと目的とする磁性粉末とを耐熱密封容器内に混合状態で封入した後、減圧下で当該金属が気化するのに十分な温度で均一に加熱することで原子状又はクラスター状の金属蒸気として磁性粉末表面に供給し、磁性材料と当該金属との反応親和性を利用して磁性材料粉末表面並びに粒界面に、均一な金属、合金又は金属間化合物から構成される防錆被膜を形成せしめる方法である（以下、第一法という）。

【0051】Sm-Fe-N系磁性材料を、界面活性剤を添加した非極性有機溶媒中で湿式ボールミル粉碎することで、雰囲気中の酸素もしくは水に由来する酸化を受けにくく均一な粉碎が可能となり、酸素含有量が少なく粒度分布の小さい微粉末を作製することができる。

【0052】作製したSm-Fe-N系微粉末に対して5重量%以下のZn金属を混合し、ガラス容器に導入する。また、これら混合粉末と共に鋼球をガラス容器内に導入することで収着処理過程に生じる粉末間の凝集を効果的に抑制することが可能となり、均一な斑のない被膜

が形成できる。ガラス容器内は 1×10^{-6} Torr程度まで真空排気した後封管する（図1、2参照）。

【0053】真空封管したガラス容器全体を、300から500℃の種々の温度で、2時間均一に加熱することでZn金属を気化させ、このZn蒸気中に磁性微粉末を曝すことでその表面へのZn収着を促進する。

【0054】収着処理を施した磁性微粉末の残留磁束密度Br並びに保磁力H_{cj}の収着処理温度に対する依存性を図3に示す。従来、保磁力H_{cj}の増大は、Zn金属の融点（419.6℃）付近での加熱処理によりみられ、十分な保磁力H_{cj}を得るためには蒸着あるいはメッキさせるZn金属量は磁性粉末に対して10重量%以上必要であったが、本発明では、保磁力H_{cj}の向上は従来の手法より低温の350℃における収着処理からでも顕著となり、そのときのZn金属量も磁性粉末に対して4重量%程度と少量で十分な保磁力の向上がみられた。また、収着処理を施した磁性粉末では、残留磁束密度Brも0.8 Tを示し、蒸着法及び電解メッキ法で得られ、高保磁力化のための熱処理を施した磁性粉末と同等あるいはそれ以上の高残留磁束密度Br値が得られた。

【0055】次に、図5に、収着温度を350℃と固定し、収着処理時間を変化させた時の保磁力H_{cj}の値を示す。また、比較として蒸着法により作製された被覆粉末の保磁力変化も同時に示す。

【0056】蒸着法により作製された被覆粉末では1 MA/m程度の保磁力を得るためには蒸着被覆処理後、380℃、30時間程度の追加の熱処理が必要であることに對して、今回開発した収着法を用いて作製したZn/Sm-Fe-N系粉末は、350℃、2時間という低温及び短時間という条件で十分に大きな保磁力が得られ、1段階の処理でも効率よく磁気特性の向上が可能であることが明らかとなった。これは、粉末表面上への高活性な金属の収着が3次的に均一に進行するためであり、かつ磁性粉末表層部の活性なクラック並びに結晶粒界等からも収着金属の浸透・拡散が進行するため、より容易に反応が進行するものと考えられる。

【0057】図4に、第一法に係る収着法を用いて被覆したZn/Sm-Fe-N系被覆粉末の保磁力のZn金属量依存性を示す。また比較として蒸着法により作製した被覆粉末の保磁力のZn金属量依存性を示す。

【0058】蒸着法では、保磁力の値を向上させるためには5～6重量%のZn金属が最低限必要であると考えられるが、本発明による収着法では、Zn金属量は3重量%程度で十分であることがわかる。これにより、非磁性金属の存在による磁束密度の低下が抑制され、かつ被膜供給源として磁性粉末と混合する金属量を少なくすることが可能となる。

【0059】図6に、前記第一法に係る収着作用を利用した手法を用いてZn金属を表面に収着した磁性微粉末

の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。表1には、電子プローブX線マイクロアナライザ (EPMA) による磁性微粉末表面の被覆金属Znの存在比をSmと比較して示す。なお、表1における磁性材料の測定表面は、図6中に示されている磁性材料の表面に対応する。これより、磁性微粉末の表面にはほぼ均一にZn金属が被膜を形成していることがわかる。

【0060】

【表1】

測定表面	Zn	Sm
(A)	1.1	1.0
(B)	0.7	1.0
(C)	0.9	1.0

【0061】図7には、前記第一法において、加熱温度を350℃又は500℃としたときの、Zn金属を表面に収着被覆したSm-Fe-N系磁性微粉末の薄膜X線パターンを示す。比較として、防錆処理を施していないSm-Fe-N系磁性微粉末の薄膜X線パターンも併せて示す。防錆処理を施していない磁性微粉末は、大気中で表面が酸化されアモルファス相を形成しているが、350℃で収着処理を施した磁性微粉末は若干の α -Feの析出はみられるものの $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の母構造が残存し、酸化を効果的に抑制していることがわかる。

【0062】図8には、前記第一法により防錆処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末の大気中における保磁力Hcjの経時変化を示す。比較として、特開平08-143913号に開示されている有機金属化合物の一つであるジエチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) を紫外光により分解し、被膜金属を生成する手法を用いてZn金属を表面被覆したSm-Fe-N系磁性微粉末の保磁力Hcjの経時変化も併せて示す。特開平08-143913号による被覆方法で防錆処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末の保磁力Hcjは、大気中、50℃ではその値を維持することはできずに徐々に低下した。これに対して、本発明による防錆処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末の保磁力Hcjは、大気中、50℃で600時間放置してもその値に変化はなく、高い値を維持していたことから、収着法により形成された被膜は防錆効果により優れることが明らかとなった。

【0063】(実施の形態2) 実施の形態1と類似の第

一法により、前記希土類磁性材料のNd-Fe-B系に対し防錆金属供給源を、Zn粉末を用いて実施した例を以下に示す。まず、異方化処理として水素化-不均化-脱水素化-再結合法 (HDDR法として周知である) を施したNd-Fe-B系磁性粉末に対して5重量%以下のZn金属を混合し、ガラス容器に導入した後、このガラス容器は 1×10^{-6} Torr程度まで真空排気した後封管する。また、Nd-Fe-B系磁性粉末とZn金属粉末との混合粉末と共に鋼球等の混合媒体をガラス容器に導入することで、収着処理時に効果的に凝集を抑制できる (図1、2参照)。

【0064】真空封管したガラス容器全体を、300から450℃の種々の温度で、2時間均一に加熱することでZn金属を気化させ、このZn蒸気中にNd-Fe-B系磁性微粉末を曝すことで粉末の表面並びに粒界面への収着を促進する。HDDR法によりえられる粒子の表層部には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒子間に多数のクラックが形成されることから、粒界面へのZnの収着を行なう上で有利であると考えられる。

【0065】図9はFE-SEM 組成の組成像を、粉末粒子全体について撮影倍率1500倍で示したものである。また、図10はFE-SEM 組成の組成像を、粉末粒子の表面部分について撮影倍率5000倍で示したものである。これらの図より、粉末表面には厚さ3~4 μm の表面層が存在し、この層が粒子全体を均一に取り囲んでいることがわかる。同様の表面層は、Sm-Fe-N系並びにSm-Fe-TM-N系粉末粒子でも行なうことができる。

【0066】一方、これらの表面層をFE-SEM並びにTEMで観察した結果を図11及び12に示す。図より、表面層は微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒子より構成され、さらにそれらの結晶粒界は幅5~40nmの粒界相で被われていることが明らかとなった。なお、これらの粒界層は、EDXによる組成分析からZn金属だけではなく、ZnとNd又はFeとの合金あるいは化合物相から構成されていることが確認できた。ただし、Znの含有量が50質量%以上であり、Znを主成分とするものであることもわかった。

【0067】次に、収着処理を施した異方性Nd-Fe-B系磁性粉末の磁気特性を表2に示す。

【0068】

【表2】

収着処理		磁気特性			亜鉛量 (wt%)
温度 (℃)	時間 (時)	残留磁束密度 (T)	保磁力 (MAm ⁻¹)	最大エネルギー積 (kJm ⁻³)	
-	-	1.33	1.07	327	-
300	3.0	1.22	1.03	272	*
350	0.5	1.31	1.05	314	2.06
	1.0	1.30	1.04	311	2.01
	1.5	1.29	1.03	304	2.26
	3.0	1.24	0.99	280	1.89
400	1.5	1.23	0.87	258	2.02

*金属亜鉛が酸化せず残存

【0069】第一法に係る収着法を用いて防錆処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末の磁気特性は、収着処理温度を上昇させることで、原料磁性粉末の磁気特性と比較して低下した。300℃における収着処理では、磁性粉末と混合したZn金属粉末が酸化せず残存した。

【0070】また、350℃で収着処理を施したところ、収着時間を長くするとともに磁気特性は低下した。しかし、収着処理を施した後でも非磁性のZn金属を被覆したことによる希釈効果が生じ若干の低下はみられたが依然1.3T程度の高い残留磁束密度Brを維持し、最大エネルギー積(BH)maxも300kJ/m³と非常に高い特性を示すことが明らかとなった(図13参照)。

【0071】図14並びに図15には、第一法に係る収着法により防錆処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末を原料とした圧縮成形樹脂ボンド磁石を大気中、80℃並びに120℃に放置した時の磁束密度の経時変化をそれぞれ示す。

【0072】第一法に係る収着法により防錆処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末を用いて作製した圧縮成形樹脂ボンド磁石の減磁率は、80℃及び120℃のどちらにおいても、未処理のNd-Fe-B系磁性粉末を用いたボンド磁石より小さく、更に1000時間後最着磁

し永久減磁率を求めた結果を表3に示す。本発明による収着法で表面被覆を施したZn/Nd-Fe-B系磁性粉末を用いて作製したボンド磁石の永久減磁率は、80℃並びに120℃ではそれぞれ-3.9%並びに-3.6%と、未処理の粉末を用いたボンド磁石のそれら(-8.1%及び-10.9%)に比べ絶対値が小さく、大気中における耐久性が大幅に改善されることが明らかとなった。

【0073】

【表3】

温度 (℃)	永久減磁率 (%)	
	Zn/Nd-Fe-B	Nd-Fe-B
80	-3.9	-8.1
120	-3.6	-10.9

【0074】次に、本発明における収着法を用いて表面被覆を施したZn/Nd-Fe-B系磁性粉末を原料として作製した樹脂ボンド磁石の残留磁束密度Br並びに保磁力Hcjの120℃における温度係数 α (Br)並びに β (Hcj)をそれぞれ表4に示す。

【0075】

【表4】

試料	温度係数 (%/℃)	
	α (Br)	β (Hcj)
収着法	-0.047	-0.52
未処理	-0.078	-0.52
MQA-T (市販)	-0.090	-0.55

【0076】表4より、本発明における収着処理を施したZn/Nd-Fe-B系磁性粉末を原料とする樹脂ボンド磁石の保磁力Hcjの温度係数 β (Hcj)は未処理の粉末を用いたボンド磁石並びに市販の異方性ボンド磁石MQA-Tのそれと比較しても同等の値であったのに対し、残留磁束密度Brの温度係数 α (Br)では大幅な向上がみられ、Nd-Fe-B系ボンド磁石の耐熱性を改善することが可能であった。

【0077】種々の条件により収着処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末を原料として作製した樹脂ボンド磁石の保磁力Hcj並びに残留磁束密度Brの150℃における温度係数 α (Br)並びに β (Hcj)を表5にそれぞれ示す。

【0078】

【表5】

粒径 (μm)	収着処理条件		温度係数 (度/%)	
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (時)	$\alpha(\text{Br})$	$\beta(\text{Hcj})$
88~105	—	—	-0.125	-0.528
	350	0.5	-0.128	-0.530
	350	1.5	-0.116	-0.509
	350	3.0	-0.116	-0.493
53~88	350	1.5	-0.119	-0.510

【0079】表から、収着処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末を原料とする樹脂ボンド磁石では、残留磁束密度Br並びに保磁力Hcjの温度係数 $\alpha(\text{Br})$ 並びに $\beta(\text{Hcj})$ が収着処理時間を長くすることで改善されることがわかる。また、Nd-Fe-B系磁性粉末の粒径を小さくしても、同等の温度係数を有する樹脂ボンド磁石を作製することが可能である。

【0080】(実施の形態3)本実施形態で用いているのは、磁性粉末表面に被膜を形成する防錆金属供給源として低沸点の有機金属化合物(MR_x ; M=金属元素、 $\text{R}=\text{C}_m\text{H}_n$)を用い、ステンレス製オートクレーブ等の密封容器中で当該有機金属化合物を含有する有機溶媒中に磁性粉末を分散させ熱処理を施すことで、有機金属化合物を分解、還元し、生成する金属を磁性粉末表面並びに粒界界面に収着させることにより金属、合金又は金属間化合物より構成される防錆被膜を形成せしめる方法である(以下、第二法という)。以下、有機金属化合物の熱分解による防錆処理を、希土類磁性材料のSm-Fe-N系に対してジエチル亜鉛($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)を用いて実施した例を以下に示す。なお、有機金属化合物としては、これ以外にも、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ 等を用いることが可能である。

【0081】Sm-Fe-N系磁性材料を、界面活性剤

を添加した非極性有機溶媒中で湿式ボールミル粉碎することで、雰囲気中からの酸化を受けにくく均一な粉砕が可能となり、酸素含有量が少なく粒度分布の狭い微粉末を作製することができる。作製したSm-Fe-N系磁性微粉末、分散媒としてジエチル亜鉛を含有する非極性有機溶媒を不活性ガスの充填されたグローブボックス中でそれぞれオートクレーブ中に導入し、密封する。密封したオートクレーブを、ジエチル亜鉛の熱分解温度以上で、種々の時間振とうしながら均一に加熱することでジエチル亜鉛を熱分解させ、Sm-Fe-N磁性粉末表面の被覆を行なう(図16参照)。ここで、ジエチル亜鉛($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)の熱分解温度は 170°C から 230°C であることが報告されている(Applied Organometallic Chemistry, 5, 337 (1991))。

【0082】表6に、0.15gのジエチル亜鉛を添加し熱分解温度より高い種々の加熱温度で行い表面被覆を施したZn/Sm-Fe-N系磁性粉末の残留磁束密度Br、保磁力Hcj並びに酸素量を、原料粉末のそれらと併せて示す。ここで、ジエチル亜鉛の添加量0.15gは、加熱処理により全て熱分解すると仮定すると磁性粉末に対して3重量%の被膜金属を生成することができる。

【0083】

【表6】

処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	金属量 (重量%)	残留磁束密度 Br (T)	保磁力 Hcj (MA/m)	酸素含有量 (重量%)
—	—	1.39	0.80	0.32
250	2.65	0.82	0.80	0.41
350	2.22	0.70	0.97	0.39

【0084】表6より、本発明による有機金属化合物の一つであるジエチル亜鉛の熱分解を利用して金属被覆を施したZn/Sm-Fe-N系磁性微粉末において、熱分解被覆処理を 350°C で行なうことにより保磁力Hcjの向上がみられた。このような保磁力Hcjの増加は、前述したようにZn金属の融点(419.6°C)付

近又はそれ以上の温度で加熱処理することでみられ、十分な保磁力Hcjを得るためには蒸着法あるいは電界メッキ法ではSm-Fe-N磁性粉末に対して約10重量%以上のZn金属量が必要であったが、本発明における収着法と同様、有機金属化合物の熱分解により活性な金属を磁性粉末表面に供給することで、従来の熱処理温度

より低温の350℃から保磁力Hc jの向上がみられ、さらに被覆する金属量に関しても約2.5重量%程度と非常に少量のZn金属量でも保磁力Hc jの増加に効果がみられた。

【0085】一方、本発明における有機金属化合物としてジエチル亜鉛の熱分解により生成する金属を用いて防錆処理を施したZn/Sm-Fe-N系磁性微粉末の残留磁束密度Brは、前述した取着処理を施したZn/Sm-Fe-N系磁性微粉末のそれと同程度の0.8Tであり、蒸着法及び電界メッキ法で被覆処理を施し、引き続き高保磁力化処理を行った磁性粉末の残留磁束密度Brと同等あるいはそれ以上の値が得られた。

【0086】また、表6より、本発明による有機金属化合物の熱分解の手法を用いて作製したZn/Sm-Fe-N系磁性粉末は、被膜形成処理工程において大幅な酸素含有量の増加は起こらず、分散媒として用いた有機溶媒が磁性粉末を分散させると同時に、酸素源から磁性粉末を遮蔽することで酸化を効果的に抑制することが可能となる。

【0087】図17に、本発明による有機金属化合物の熱分解により防錆処理を施したZn/Sm-Fe-N磁性粉末の保磁力Hc jの大気中、50℃における経時変化を示す。被覆粉末の比較として、特開平08-143

913号に開示されている有機金属化合物を、光分解を用いて金属を生成し、これを用いて表面に被膜を形成させる手法によりZn金属被覆を施したSm-Fe-N磁性粉末の保磁力Hc jの経時変化も併せて示す。特開平08-143913による手法で被覆を施したZn/Sm-Fe-N系磁性粉末の保磁力Hc jは、大気中、50℃では初期値を維持することはできず、徐々に低下した。これに対して、本発明による有機金属化合物の熱分解による防錆処理を施したZn/Sm-Fe-N磁性粉末の保磁力Hc jは、大気中、50℃で放置しても高い値を維持し、優れた耐環境性を有することが明らかとなった。

【0088】(実施の形態4) 実施の形態3と類似の第二法に係る有機金属化合物の熱分解により防錆処理を施した、希土類磁性材料のNd-Fe-B系に対して実施した例を以下に示す。表7に、本発明によるジエチル亜鉛の熱分解により生成する金属を用いて表面被覆を行ったNd-Fe-B系磁性粉末の磁気特性を、比較試料として特開平08-143913に開示の手法を用いて表面被覆したNd-Fe-B系磁性粉末の磁気特性を併せて示す。

【0089】

【表7】

試料	残留磁束密度 Br (T)	保磁力 Hc j (MA/m)	最大エネルギー積 (BH)max (kJ/m ³)	亜鉛金属量 (重量%)
Nd-Fe-B	1.32	1.04	314	
本発明	1.30	1.03	302	0.58
比較試料	132	1.08	317	0.02

【0090】表より、本発明による被覆法を用いて防錆処理を施したNd-Fe-B磁性粉末は残留磁束密度Br、保磁力Hc j並びに最大エネルギー積(BH)max値は、依然高い値を保持していたが、原料粉末並びに特開平08-143913の手法による被覆粉末の値と比較して有機金属化合物の熱分解温度での加熱処理のため若干低い値を示した。しかし、特開平08-143913の手法でNd-Fe-B磁性粉末の表面を被覆したZn金属量は0.02重量%であった。これに対して、本発明によるジエチル亜鉛の熱分解で表面被覆を行ったZn/Nd-Fe-B磁性粉末のZn金属量は0.58重量%と、特開平08-143913の手法と比較して大幅に被覆量が向上し、高い磁気特性を保持したまま多量のZn金属で表面を被覆することが可能であった。

【0091】図18に、本発明による有機金属化合物の熱分解で表面被覆を施したZn/Nd-Fe-B磁性粉末の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図19並びに表8は、図18の磁性粉末表面から内部方向

へのネオジウムNd並びにZnの存在比を電子プローブX線マイクロアナライザ(EPMA)により測定した結果である。これより、ジエチル亜鉛の熱分解により生成し、磁性粉末表面に析出したZnは、熱分解処理温度で表面から内部に拡散しており、一方、磁性材料の構成成分であるNdは表面へ拡散していることから、有機金属化合物であるジエチル亜鉛の熱分解により表面に析出したZn金属は、熱分解処理温度において磁性材料の構成成分と相互拡散し、より密着性の高い防錆被膜を形成していることがわかる。

【0092】

【表8】

測定位置	M/(Zn+Nd)	
	Zn	Nd
A	0.54	0.46
B	0.19	0.81
C	0.10	0.90
D	0.09	0.91
E	0.08	0.92
F	0.09	0.91
G	0.09	0.91

【0093】本発明による有機金属化合物の熱分解を利用した収着法を用いて防錆処理を施したZn/Nd-Fe-B磁性粉末を原料とした異方性樹脂ボンド磁石を試作し、これの大気中、80℃における磁束密度の経時変化を追跡し減磁率を計測した。その結果を、未処理のNd-Fe-B磁性粉末を原料とした樹脂ボンド磁石の同じ条件における減磁率を併せて図20に示す。これより、本発明による被覆法で表面被覆したNd-Fe-B磁性粉末を用いたボンド磁石は、長期間高い磁束密度を維持し、高い耐環境性を有することがわかった。

【0094】

【発明の効果】本発明では、合金及び金属間化合物系磁性材料の表面防錆処理として従来用いられてきた手法では、粉末表面に対して平面（2次元）的に被膜金属の析出が進行するため斑が生じ、表面を完全に覆うためには多量の被覆金属が必要であったことに対して、希土類磁性材料の表面処理を3次元的に金属を析出させることで行なうことにより、均一で耐食性に優れた防錆被膜の作製が可能であると共に、被覆金属量の低減化がなされ非磁性金属の引き起こす希釈効果による磁化の低下も避けることができ高磁化の磁性材料が作製される。さらに、表面近傍における被覆金属と構成成分との相互拡散も従来の手法と比較して低温で進行するため、高温での熱処理を施すことなく密着性の高い被膜が形成され大幅な磁気特性の低下が避けられることに加えて、一段階で磁気特性が向上するため多段階での複雑なプロセスが不要となる。

【0095】すなわち、本発明では、酸化により磁気特性の劣化が生じる合金及び金属間化合物系磁性材料に対して、密封容器中で加熱により活性の高い金属を粉末表面に供給することで、材料の複雑な立体部位表面に隅なく金属が析出し、均一な防錆被膜を形成することができることに加え、従来の手法に比べ低温でも下地となる磁性材料の構成成分との相互拡散及び反応が進行し、磁気特性の向上が可能となる。さらに、このように生成した金属防錆被膜は、対象とする磁性材料の不可避的な酸化を効果的に抑制し、それら本来の高い磁気特性を大気中

でも維持することに有効である。これにより、磁性材料の応用分野として近年その需要を拡大してきているボンド磁石の高性能化並びに高耐食性化に大きく貢献することが期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における収着法に用いた装置の概要図である。

【図2】本発明における収着法の密封容器の断面図である。

【図3】Zn金属蒸気を、収着法を用いることで表面処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末の残留磁束密度Br並びに保磁力Hcjの処理温度に対する依存性である。

【図4】本発明による収着法を用いて被覆したZn/Sm-Fe-N系被覆粉末の保磁力のZn金属量依存性である。

【図5】本発明の収着法で、処理温度を350℃と固定し、収着処理時間を変化させた時のZn/Sm-Fe-N系磁性粉末の保磁力Hcjの変化である。

【図6】本発明による収着法を用いて表面にZn金属の被膜を形成させた磁性微粉末の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明による収着法を用いて防錆処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末と防錆処理を施さないSm-Fe-N系磁性微粉末の薄膜X線パターンである。

【図8】本発明によるZn金属蒸気の収着法を用いて表面処理を施したSm-Fe-N系磁性微粉末並びに特開平08-143913号に開示されている手法で被覆を施したSm-Fe-N系磁性微粉末の大気中、50℃における保磁力Hcjの経時変化である。

【図9】本発明によるZn金属蒸気の収着法を用いて表面処理を施したNd-Fe-B系磁性微粉末の撮影倍率1500倍のFE-SEM組成像である。

【図10】本発明によるZn金属蒸気の収着法を用いて表面処理を施したNd-Fe-B系磁性微粉末の撮影倍率5000倍のFE-SEM組成像である。

【図11】本発明によるZn金属蒸気の収着法を用いて表面処理を施したNd-Fe-B系磁性微粉末の撮影倍率35000倍のFE-SEM組成像である。

【図12】本発明によるZn金属蒸気の収着法を用いて表面処理を施したNd-Fe-B系磁性微粉末の撮影倍率25000倍のTEM明視野像である。

【図13】本発明の収着法により被覆したZn/Nd-Fe-B系磁性粉末と、原料として用いたNd-Fe-B系磁性粉末の減磁曲線である。

【図14】本発明の収着法で防錆処理を施したNd-Fe-B系磁性粉末を原料とした圧縮成形樹脂ボンド磁石の大気中、80℃における磁束密度（減磁率）の経時変化である。

【図15】本発明の収着法で防錆処理を施したNd-F

e-B系磁性粉末を原料とした圧縮成形樹脂ボンド磁石の大気中、120℃における磁束密度（減磁率）の経時変化である。

【図16】本発明における有機金属化合物の熱分解に用いるオートクレーブ容器内での防錆処理スキームである。

【図17】本発明による有機金属化合物の熱分解により防錆処理を施したZn/Sm-Fe-N磁性粉末の保磁力H_{cj}の大気中、50℃における経時変化である。

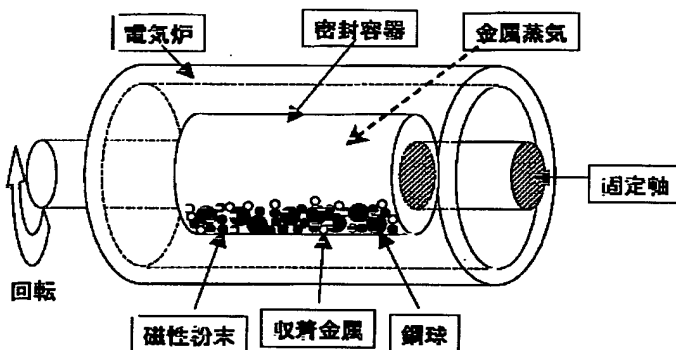
【図18】本発明による有機金属化合物の熱分解で被覆

を施したZn/Nd-Fe-B磁性粉末の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

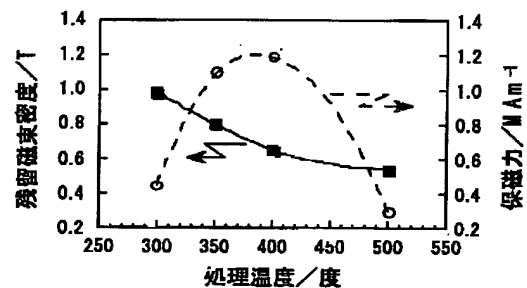
【図19】図3のZn/Nd-Fe-B磁性粉末表面から内部方向へのネオジウムNd並びにZnの存在比を電子プローブX線マイクロアナライザ（EPMA）により測定した結果である。

【図20】本発明による有機金属化合物の熱分解を用いて防錆処理を施したZn/Nd-Fe-B磁性粉末を原料とした異方性樹脂ボンド磁石の大気中、80℃における磁束密度の経時変化である。

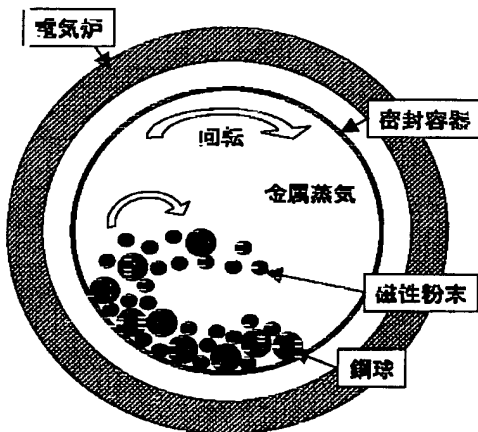
【図1】



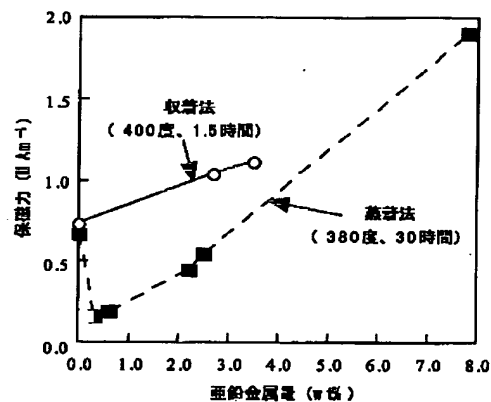
【図3】



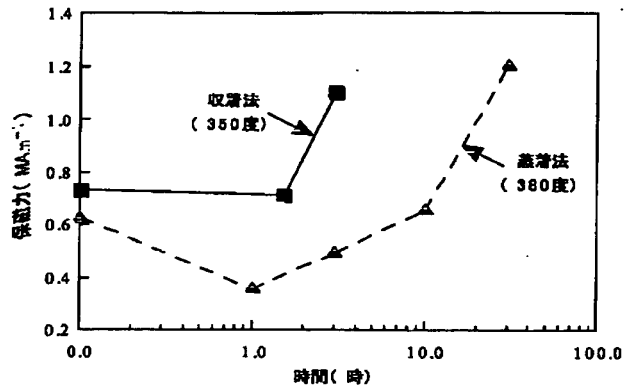
【図2】



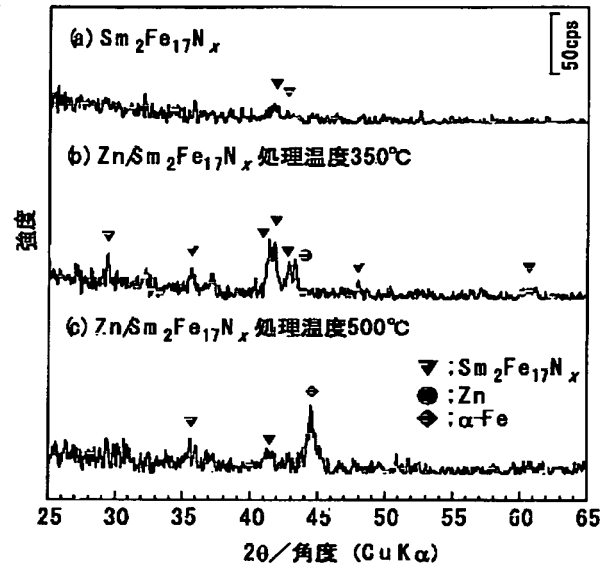
【図4】



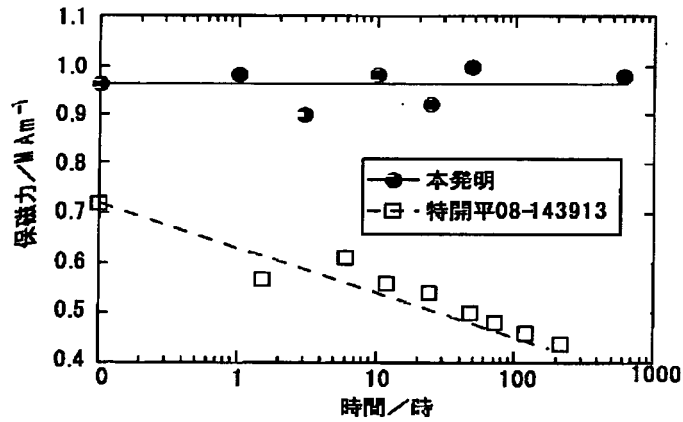
【図5】



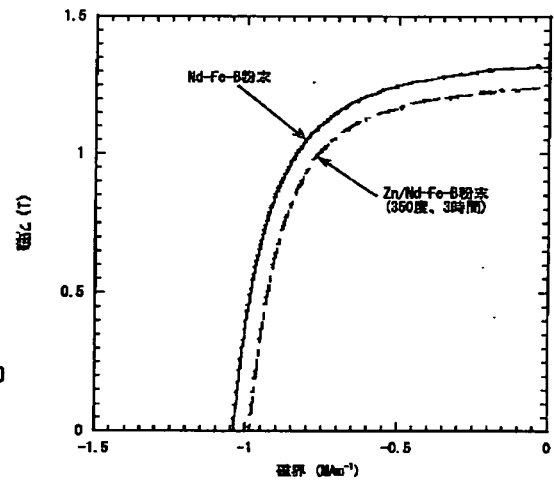
【図7】



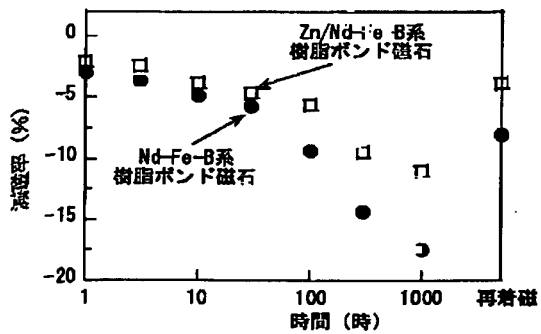
【図8】



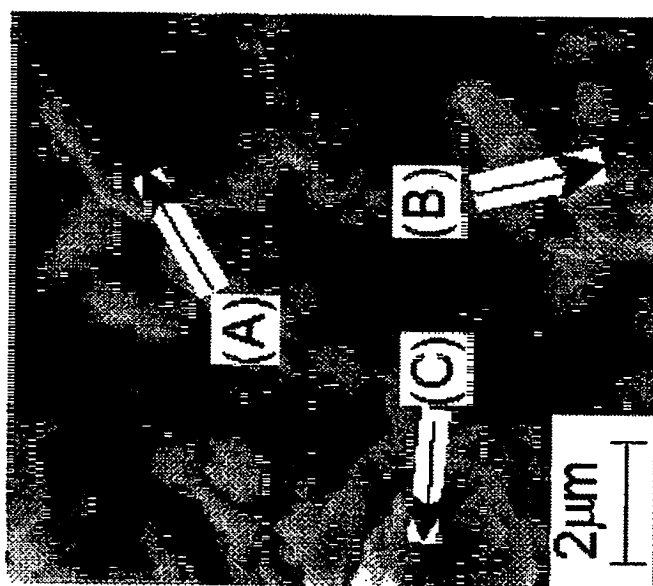
【図13】



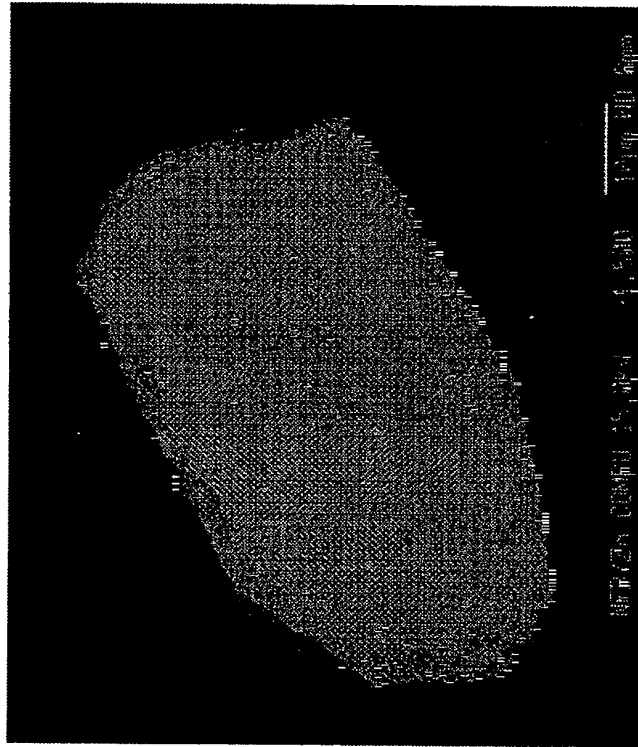
【図14】



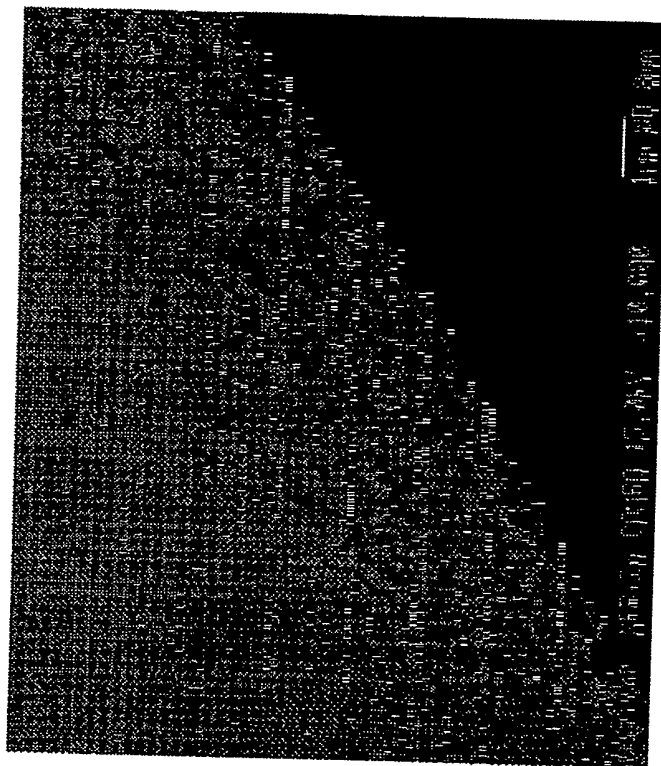
【図6】



【図9】

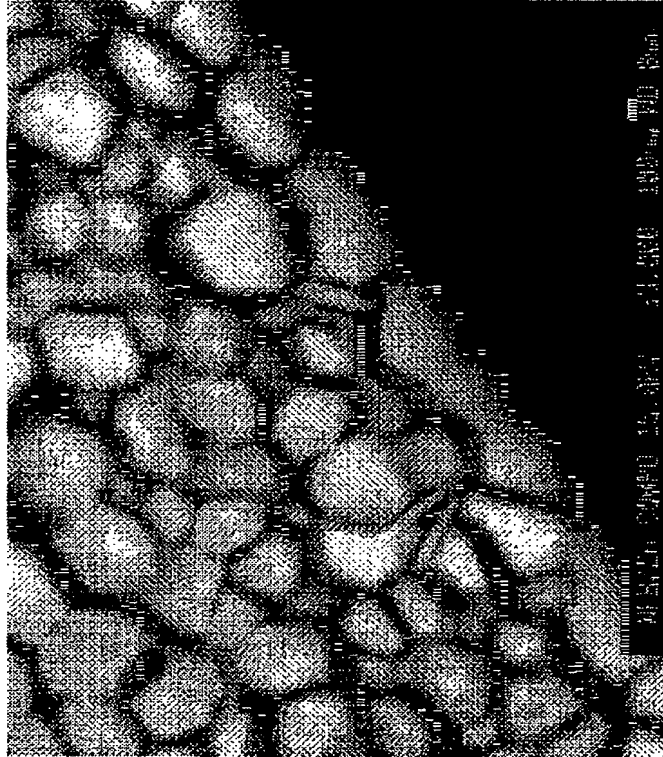


【図10】



(20) 02-105503 (P2002-105503A)

【図11】

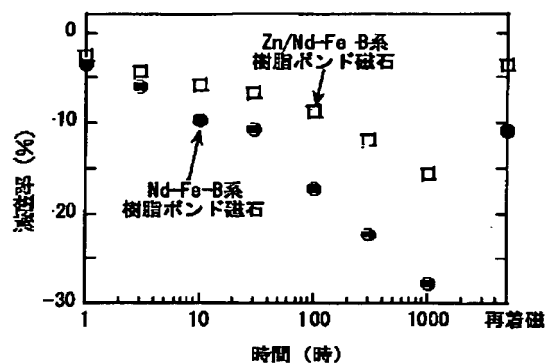


(21) 02-105503 (P2002-105503A)

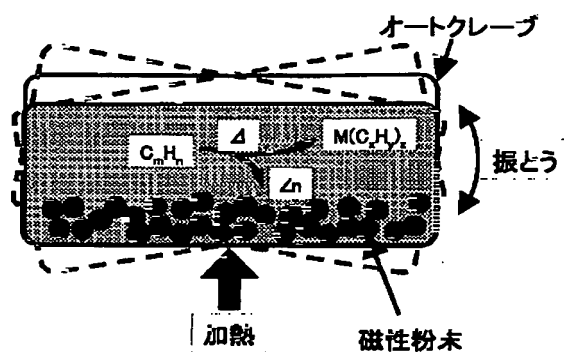
• 【図12】



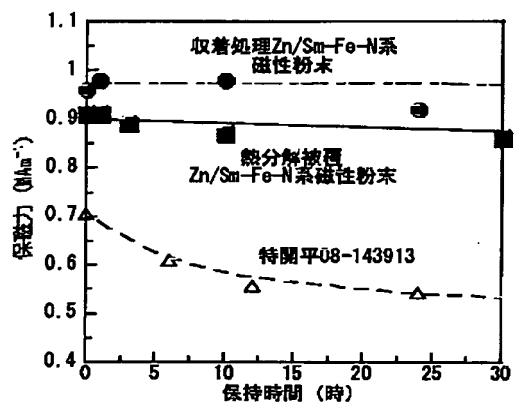
【図15】



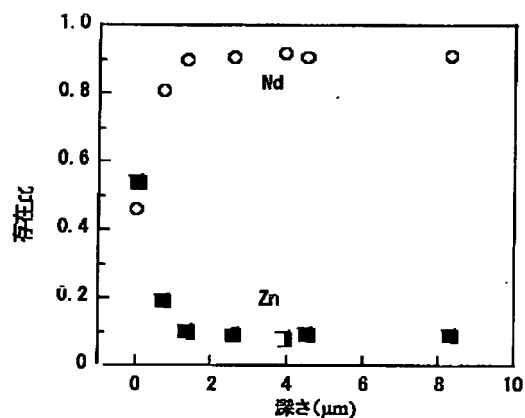
【図16】



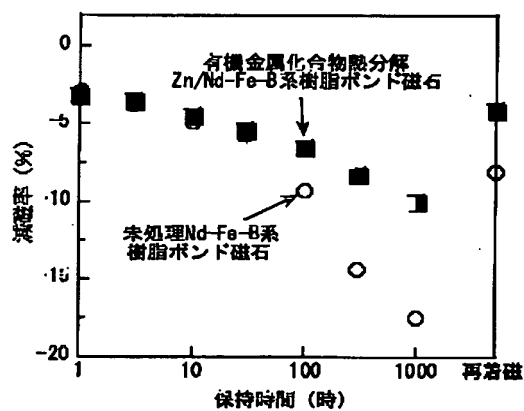
【図17】



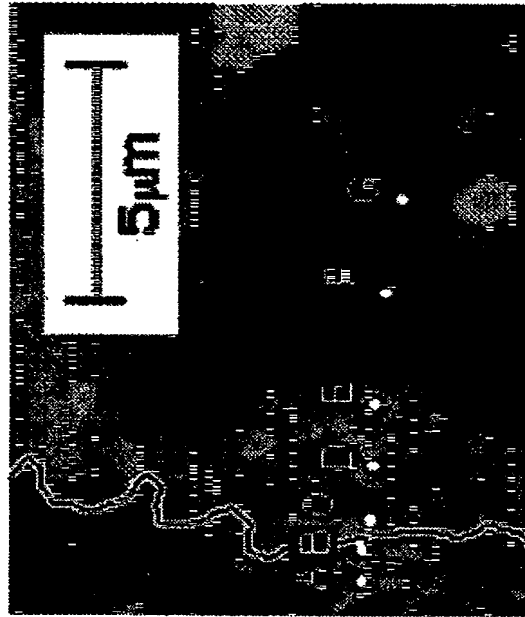
【図19】



【図20】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 町田 憲一
大阪府箕面市栗生間谷西1丁目4番地グリ
ーンヒル東箕面5棟401号室

(72)発明者 野口 健児
愛知県東海市横須賀町扇島4番地1 愛知
製鋼株式会社横須賀寮611号室

(24) 02-105503 (P2002-105503A)

(72)発明者 西村 真史
京都府八幡市川口馬屋尻23番地5
(72)発明者 濱口 優
兵庫県宝塚市口谷東1番地17丁目1号リバ
ティパレス401号室
(72)発明者 桑野 範之
福岡県春日市紅葉丘東8丁目92番地

(72)発明者 板倉 賢
福岡県福岡市中央区高砂1丁目19番24号ラ
イオンズプラザ渡辺通り1002
Fターム(参考) 4K018 BA18 BB06 BC25 BC35 BD01
GA04 KA46
5E040 AA03 AA04 CA01 HB15 HB17
NN03 NN06 NN18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.